

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Факультет електроніки

(повна назва інституту/факультету)

Кафедра мікроелектроніки

(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»

УДК _____

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

(підпис)

(ініціали, прізвище)

“ _____ ” _____ 20__ р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності _____ 153 Мікро- та наносистемна техніка

(код і назва)

на тему: Математична модель фазових рівноваг в системі Cd-Zn-Te для
рідиннофазної епітаксії в моделі регулярних асоційованих розчинів .

Виконав (-ла): студент (-ка) II курсу, групи ДП-91мп

(шифр групи)

Вовк Олександр Геннадійович

(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

Науковий керівник: перший проректор КПІ ім. Ігоря Сікорського, д.т.н., проф.

Якименко Юрій Іванович

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Консультант з нормоконтролю доц., к.ф.м.н., с.н.с. Свєчніков Г.С

(назва розділу)

(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали)

(підпис)

Консультант з інформаційних питань ст. викл., к.т.н. Діденко Ю.В.

(назва розділу)

(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали)

(підпис)

Рецензент _____

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студент _____

(підпис)

Київ – 2020 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»**

Інститут (факультет) _____ Факультет електроніки _____
(повна назва)

Кафедра _____ Кафедра мікроелектроніки _____
(повна назва)

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність _____ 153 Мікро- та наносистемна техніка, _____
(код і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри

_____ (підпис) _____ (ініціали, прізвище)

« ____ » _____ 20 ____ р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту
Вовк Олександр Геннадійович
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації Математична модель фазових рівноваг в системі Cd-Zn-Te для рідиннофазної епітаксії в моделі регулярних асоційованих розчинів, науковий керівник дисертації перший проректор КПП, д.т.н., проф. Якименко Ю.І.
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від « ____ » _____ 20 ____ р. № _____

2. Термін подання студентом дисертації _____

3. Об'єкт дослідження трикомпонентний твердий розчин Cd_zZn_zTe , широкозонний (1.5-2.25 eV) напівпровідник

4. Предмет дослідження встановлення закономірностей кристалізації розплаву Cd-Zn-Te для оптимізації технологічних режимів виробництва кристалів та епітаксialьних плівок Cd_zZn_zTe із заданою шириною забороненої зони.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити

1. Пошук та ознайомлення з літературними джерелами за темою магістерської дисертації. 2. Вивчення особливостей фазових рівноваг в системах МТе. 3. Ознайомлення з методами побудови фазових діаграм в 3-компонентних системах.

4. Розробка математичної моделі фазових рівноваг для системи Cd-Zn-Te при умові надлишку телуру. 5. Перевірка моделі та побудова фазових діаграм. 6. Обговорення результатів роботи та написання магістерської дисертації.

6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу _____
Фазові діаграми систем МТе в логарифмічному та напівлогарифмічному масштабах, концентраційний трикутник трикомпонентної системи Cd – Zn – Te при умові надлишку Te.

7. Консультанти розділів дисертації*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1–3	Доцент кафедри МЕ, д.т.н. Домбругов М.Р.		

8. Дата видачі завдання _____ 02.07.2020 _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Пошук та ознайомлення з літературними джерелами за темою магістерської дисертації.	02.07.2020 – 13.09.2020	
2	Вивчення особливостей фазових рівноваг в системах МТе.	14.09.2020 – 27.09.2020	
3	Ознайомлення з методами побудови фазових діаграм в 3-компонентних системах.	28.09.2020 – 04.10.2020	
4	Розробка математичної моделі фазових рівноваг для системи Cd-Zn-Te при умові надлишку телуру.	05.10.2020 – 25.10.2020	
5	Перевірка моделі та побудова фазових діаграм.	26.10.2020 – 05.11.2020	
6	Обговорення результатів роботи та написання магістерської дисертації.	05.11.2020 – 30.11.2020	

Студент

_____ (підпис)

_____ (ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

_____ (підпис)

_____ (ініціали, прізвище)

* Консультантом не може бути зазначено наукового керівника магістерської дисертації.

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація викладена на 81 сторінках, вона містить 4 розділи, 23 ілюстрації, 20 таблиць та 22 джерела в списку.

Мета роботи – розробка математичної моделі фазових рівноваг в системі Cd-Zn-Te для рідиннофазної епітаксії в моделі регулярних асоційованих розчинів. Для досягнення мети необхідно виконати наступні задачі:

1. Розрахувати модельні параметри для бінарних телуридів Cd-Te та Zn-Te.
2. Розробити математичну модель фазових рівноваг для Cd-Zn-Te.

Об'єкт досліджень - трикомпонентний твердий розчин $\text{Cd}_{[1-z]}\text{Zn}_{[z]}\text{Te}$, широкозонний (1.5-2.25 eV) напівпровідник.

Предмет дослідження - встановлення закономірностей кристалізації розплаву Cd-Zn-Te для оптимізації технологічних режимів виробництва кристалів та епітаксціальних плівок $\text{Cd}_{[1-z]}\text{Zn}_{[z]}\text{Te}$ із заданою шириною забороненої зони.

В першому розділі описуються фазові діаграми в одно– та двокомпонентних системах, їх типи та методи їхньої побудови.

В другому розділі розраховані фазові діаграми бінарних телуридів з використанням моделі квазірегулярних асоційованих розчинів. Побудовані графіки та визначений необхідний набір модельних параметрів.

В третьому розділі позроблена математична модель для розрахунку фазових рівноваг в системі CdZnTe. Пудовані графіки ліквідусів та проведене порівняння з експериментальними даними.

В четвертому розділі описується розробка стартап проекту та оінюється його рентабельність.

Ключові слова: Фазові діаграми, бінарні телуриди, асоційовані розчини, трикомпонентні розчини.

ABSTRACT

The master's thesis is presented on 81 pages, it contains 4 sections, 23 illustrations, 20 tables and 24 sources in the list.

The aim of the work is to develop a mathematical model of phase equilibria in the Cd-Zn-Te system for liquid-phase epitaxy in the model of regular associated solutions. To achieve this goal we have to perform the following tasks:

1. Calculate the model parameters for binary tellurides Cd-Te and Zn-Te.
2. Develop a mathematical model of phase equilibria for Cd-Zn-Te.

The object of research is a three-component solid solution of $\text{Cd}_z\text{Zn}_{1-z}\text{Te}$, a wide-gap (1.5-2.25 eV) semiconductor.

The subject of research is the establishment of regularities of crystallization of Cd-Zn-Te melt for optimization of technological modes of production of crystals and epitaxial films $\text{Cd}_z\text{Zn}_{1-z}\text{Te}$ with a given band gap.

The first section describes the phase diagrams in one- and two-component systems, their types and methods of their construction.

In the second section, phase diagrams of binary tellurides are calculated using the model of quasi-regular associated solutions. The graphs are constructed and the necessary set of model parameters is determined.

The third section elaborates a mathematical model for calculating phase equilibria in the CdZnTe system. Liquid graphs were plotted and compared with experimental data.

The fourth section describes the development of a startup project and its profitability.

Keywords: Phase diagrams, binary tellurides, associated solutions, three-component solutions.

ЗМІСТ

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ	7
ВСТУП	8
Мета роботи.....	9
РОЗДІЛ 1. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В ОДНО– ТА ДВОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ	10
1.1 Однокомпонентні системи	10
1.2 Двокомпонентні системи	19
1.2.1 Системи, де компоненти в рідкій фазі змішуються необмежено, але у твердій фазі розчину не утворюють.	19
1.2.2 Системи, де компоненти змішуються необмежено як у рідкій, так і у твердій фазах.....	22
1.1.3 Фазові рівноваги в бінарних системах з проміжною сполукою в твердій фазі	24
РОЗДІЛ 2. МОДЕЛЬ КВАЗІРЕГУЛЯРНИХ АСОЦІЙОВАНИХ РОЗЧИНІВ ДЛЯ ОПИСАННЯ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ В МЕТАЛОТЕЛУРИДАХ.....	28
2.1 Загальні рівняння.	30
2.2 Неасоційовані розчини.....	37
2.3 Повністю асоційовані розчини.	38
РОЗДІЛ 3. МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ В СИСТЕМІ CdZnTe.....	44
3.1 Загальна характеристика напівпровідникових трикомпонентних твердих розчинів $A_{1-z}B_zC$	44
3.2 Застосування моделі регулярних асоційованих розчинів до CdZnTe	46
РОЗДІЛ 4. РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ	57
4.1 Опис ідеї стартап-проекту.....	57
4.3 Технологічний аудит ідеї проекту.....	59
4.3 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту.....	59
4.5 Розроблення маркетингової програми стартап-проекту.....	67
Висновки	71
Список літератури.....	72
Додаток А.....	75

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

КТ	– Кадмій телур Cd-Te
ЦТ	– Цину телур ZnTe
КЦТ	– Кдамій цинк телур CdZnTe
ПАР	– Повністю асоційований розчин
ФД	– Фазова діаграма
Ф	– Кількість фаз
С	– Кількість станів
у	– Атомна частка металів в рідкій фазі
z	– Склад твердої фази

ВСТУП

Давно відомо, що CdTe та CdZnTe мають великий потенціал у застосуванні в напівпровідникових детекторах рентгенівських та гамма-променів кімнатної температури. Високе атомне число та щільність цих сполук забезпечують сильне поглинання та високу ефективність детектування високоенергетичних фотонів. Ширина забороненої зони матеріалів дозволяє виготовляти високорезистивні пристрої, що забезпечують велику глибину виснаження та низькі струми витоку, коли матеріал переводиться в напівізоляційний стан за допомогою технічних методів електричної компенсації. Помірно висока рухливість і тривалість життя носіїв заряду (особливо електронів) дозволяють добре транспортувати заряд у пристроях, виснажених до товщини в декілька мм або навіть см. Однак весь потенціал цих сполук для високоенергетичних програм виявлення фотонів не використовувався протягом багатьох десятиліть через обмежену комерційну доступність високоякісних кристалів. Ця ситуація кардинально змінилася протягом середини дев'яностих років із появою небагатьох малих компаній, прихильних до вдосконалення та комерціалізації технології детектора випромінювання на основі $\text{Cd}_z\text{Zn}_{1-z}\text{Te}$. Сьогодні детектори та системи виявлення випромінювання $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ знаходять застосування в промисловому моніторингу, вимірюванні та візуалізації, медичній візуалізації, ядерних гарантіях та нерозповсюдженні, транспортній безпеці а також у ряді наукових застосувань.

В даний час, існує велика кількість методів моделювання фазової рівноваги в регулярних асоційованих розчинах Cd-Zn-Te[1,2]. В порівнянні з еспериментальними даними, ці методи показують хороші результати. Проте є і мінуси, а саме складність розроблених моделей, та використання в них великої кількості модельних параметрів.

Мета роботи

Метою даної роботи є розробка математичної моделі фазових рівноваг в системі Cd-Zn-Te для рідиннофазної епітаксії в моделі регулярних асоційованих розчинів. Модель повинна вирізнятися відносною простотою, та використовувати мінімально можливий набір необхідних параметрів, не втрачаючи при цьому в точності відносно експериментальних даних.

РОЗДІЛ 1. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В ОДНО– ТА ДВОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ

1.1 Однокомпонентні системи

Речовини, що утворюють термодинамічну систему, можуть перебувати в трьох агрегатних станах: твердому, рідкому і газоподібному. Термодинамічна система, всередині якої немає поверхонь розподілу, що відокремлюють різні за властивостями частини системи, називається гомогенною системою. Приклади таких систем: суміш газів, істинні розчини, кристали індивідуальних речовин, тверді розчини. Термодинамічна система, що складається з різних за своїми властивостями частин, тобто всередині якої є поверхні розподілу, що відокремлюють різні за властивостями частини системи, називається гетерогенною системою. Прикладами таких систем можуть бути: суміш декількох кристалічних речовин, насичені розчини солей у воді, суміш нерозчинних одна в одній рідин.

Гетерогенна система складається з окремих фаз. При певній температурі речовина переходить з одного агрегатного стану в інше. Такі переходи протікають без зміни хімічного складу, і називається фазовими переходами або фазовими перетвореннями. Фазові перетворення можуть протікати як в рівноважних, так і в нерівноважних умовах. Якщо розглядається гетерогенна система, в якій немає хімічного, а є лише фазові переходи, то при постійній температурі і тиску ($T, P = \text{const}$) в системі встановлюється фазова рівновага. У стані фазової рівноваги в системі залишаються постійними маси (кількості) рівноважних фаз. Якщо, наприклад, вода при певній температурі випаровується з відкритої посудини, то такий процес фазового переходу буде протікати в нерівноважних умовах до тих пір, поки не зникне остання крапля води. Якщо посудина буде закритою, то в системі через певний час встановиться рівновага: над поверхнею води встановиться певна концентрація її парів, яка характеризується величиною тиску насиченої пари.

Згідно Еренфесту, фазовий перехід першого роду – рівноважний перехід речовини з однієї фази в іншу, при якому стрибкоподібно змінюються перші похідні від енергії Гіббса по температурі і тиску (ентропія і об'єм), наприклад,

кипіння рідини. У таких системах можливе існування метастабільних станів, наприклад, переохолодженої рідини. У разі рівноважного фазового переходу речовини з однієї фази в іншу, в якому стрибкоподібної зміна зазнають тільки другі похідні від енергії Гіббса по температурі і тиску, тобто при фазовому переході другого роду стрибкоподібно змінюється теплоємність, коефіцієнт об'ємного розширення. Для фазового переходу другого роду неможливе існування метастабільних станів, кожна фаза може існувати тільки в певній температурній області, наприклад, перехід рідкого гелію в надтекучий стан, заліза з феромагнітного в парамагнітний стан, металу зі звичайного в надпровідний стан.

Розрізняють такі фазові переходи: тверда фаза \rightarrow рідина(плавлення); рідина \rightarrow тверда фаза(конденсація); рідина \rightarrow газ(випаровування); газ \rightarrow рідина(конденсація); тверда фаза \rightarrow газ(сублімація); газ \rightarrow тверда фаза(десублімація).

Будь-яке фазове перетворення протікає тільки при певних умовах. Фазовий перехід характеризується своєю температурою, яка залежить від природи речовини і зовнішнього тиску.

Графічні залежності температури фазових перетворень від тиску для індивідуальної хімічної речовини називають діаграмами стану однокомпонентної системи. Для більшості речовин вид діаграми стану носить характер, який наведений на рисунку 1.1.

Лінії на діаграмі ОА, ОВ, ОС являються границями трьох областей, в яких система знаходиться в гомогенному стані:

область СОА – система представляє собою тверду фазу;

область АОВ – система знаходиться в рідкому агрегатному стані;

область СОВ – система знаходиться у вигляді пари.

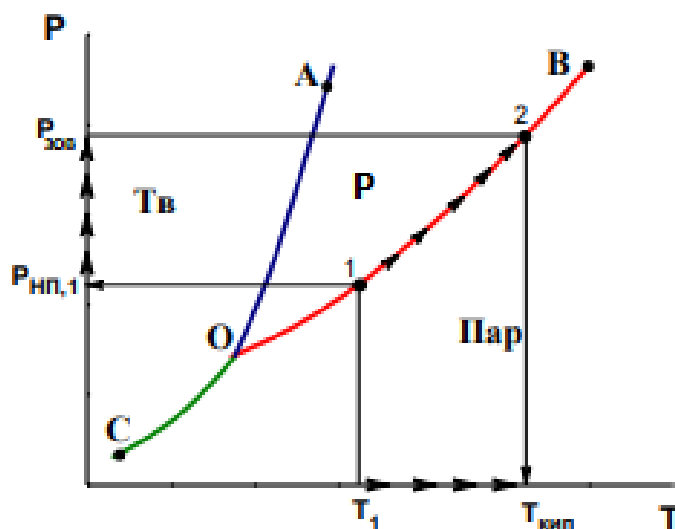


Рисунок 1.1 – Типовий вигляд діаграми стану однокомпонентної системи

На лініях ОА, ОВ, ОС система гетерогенна, тут спостерігаються фазові переходи або фазові рівноваги.

- лінія АО – лінія плавлення;
- лінія СО – лінія сублімації;
- лінія ОВ – лінія кипіння.

Випаровування і конденсація - нерівноважні процеси, вони відбуваються до тих пір, поки не встановиться локальна рівновага (якщо встановиться), причому рідина може повністю випаруватися, або ж прийти в рівновагу зі своєю парою, коли з рідини виходить стільки ж молекул, скільки повертається. Розглянемо лінію ОВ на діаграмі стану, яка є залежністю тиску насиченої пари рідини від температури(рис. 1.1).

Нехай температура рідини T_1 , а зовнішній тиск $P_{зов}$. При температурі T_1 , тиск насиченої пари над поверхнею рідини становить $P_{нп1}$. Рідина при даній температурі не кипить, тому що не виконується умова кипіння ($P_{нп1} < P_{зов}$). Для того щоб рідина почала кипіти необхідно її нагріти. Нагрівання буде приводити до збільшення тиску насиченої пари рідини. При нагріванні тиск насиченої пари буде рухатися з

точки 1 по лінії ОВ (по стрілках). Як тільки тиск насиченої пари стане рівним зовнішньому тиску $P_{\text{нп1}} = P_{\text{зов}}$ рідина закипить. Температура кипіння буде $T_{\text{кип}}$. Таким чином, лінія ОВ відображає залежність, з одного боку, тиску насиченої пари рідини від температури, а з іншого боку, залежність температури кипіння рідини від зовнішнього тиску. Так як з ростом температури для всіх речовин в рідкому стані спостерігається збільшення величини тиску насиченої пари, то і температура кипіння збільшується зі зростанням зовнішнього тиску.

Плавлення - це процес перетворення твердого агрегатного стану в рідке. Плавлення починається, коли досягається рівність тисків насиченої пари над рідким і твердим агрегатними станами речовини.

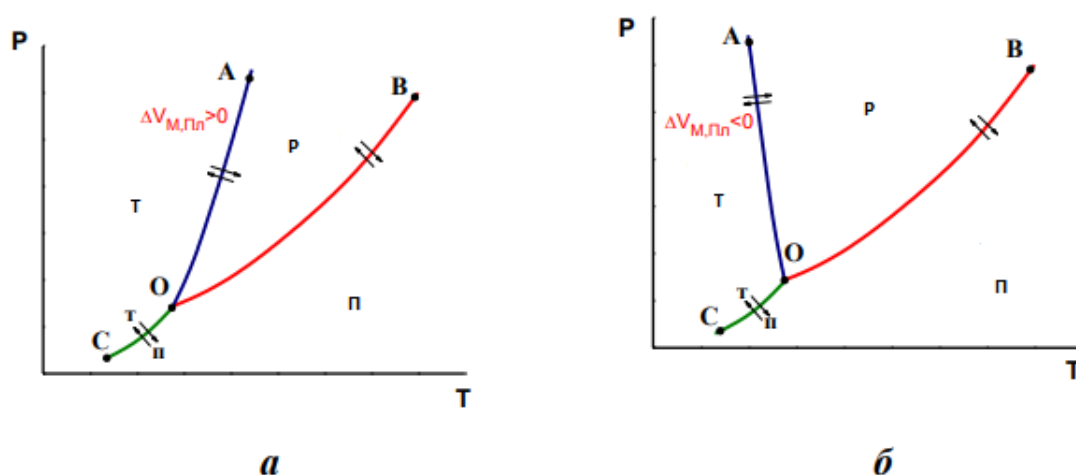


Рисунок 1.2 – Нормальна(а) і аномальна(б) залежність температури плавлення від зовнішнього тиску

Для переважної більшості речовин підвищення загального тиску призводить до зростання температури плавлення речовини (лінія АО має позитивний нахил, рис.1.2.а), а для невеликого числа речовин спостерігається аномальна залежність температури плавлення від зовнішнього тиску (лінія АО має негативний нахил, рис.1.2.б) - зі зростанням тиску температура плавлення зменшується. Різниця в характері залежності температури плавлення від зовнішнього тиску (лінія АО)

пов'язана зі зміною молярного об'єму речовини в процесі плавлення. Однак зміна молярних об'ємів є зовнішнім проявом особливостей тієї чи іншої речовини. Рушійною силою всіх фазових перетворень і їх залежність від зовнішніх умов пов'язана зі зміною хімічних потенціалів компонентів, що знаходяться в різних фазах і агрегатних станах. Мимовільні процеси протікають в сторону зменшення хімічного потенціалу компонента (п). При даній температурі і тиску стійким агрегатним станом речовини є той, в якому хімічний потенціал речовини буде менше (рис. 1.3).

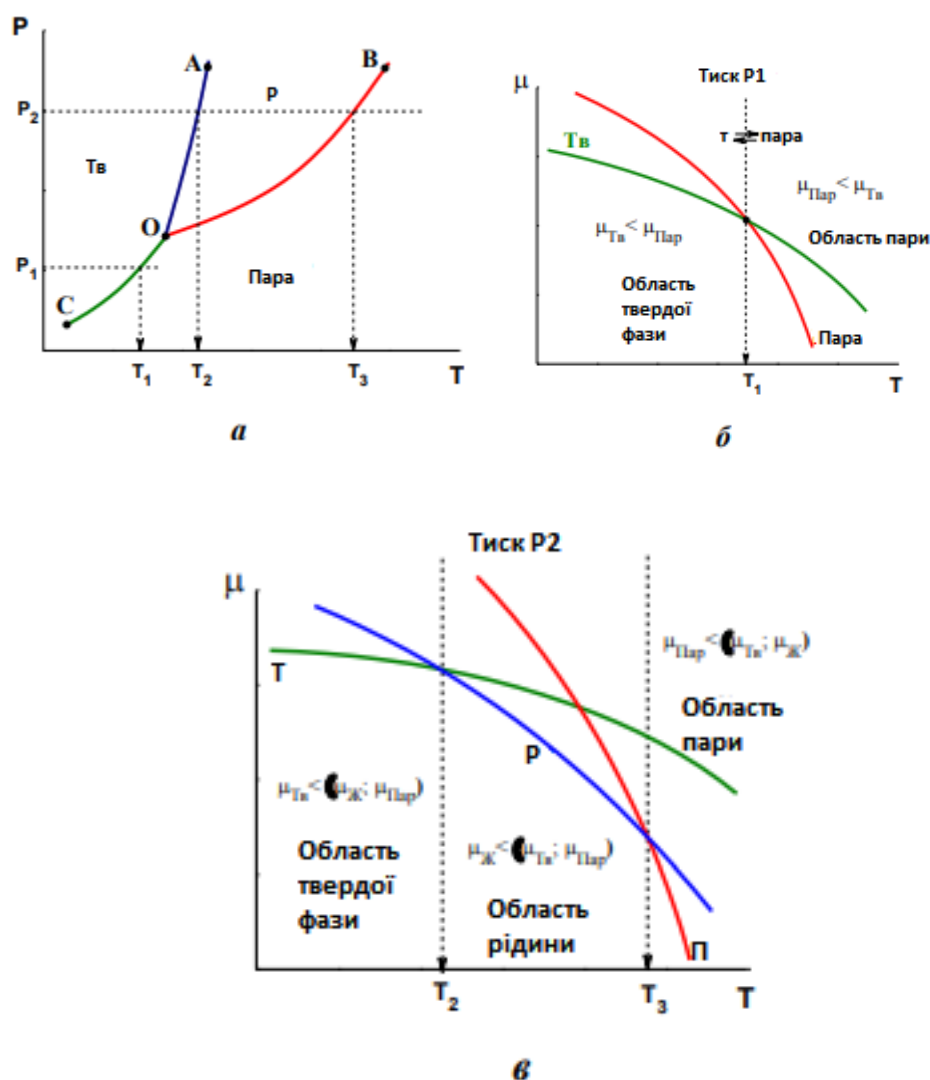


Рисунок 1.3 – Загальний вигляд фазової діаграми однокомпонентної системи (а), області існування речовини в різних агрегатних станах (б, в)

Нехай однокомпонентна система, перебуває під тиском P_1 . В області температур нижче T_1 , ($T < T_1$) хімічний потенціал компонента в твердому агрегатному стані менший, ніж в газоподібному ($\mu_t < \mu_p$) - речовина знаходиться в твердому (кристалічному) стані. Так, при температурах вище T_1 , ($T > T_1$) хімічний потенціал компонента у вигляді газу менше, ніж у твердому агрегатному стані ($\mu_t > \mu_p$) - речовина знаходиться в газоподібному стані. При температурі T_1 спостерігається фазовий перехід або фазова рівновага Тв \leftrightarrow Пара. T_1 - температура сублімації.

При тиску P_2 картина трохи складніша. В області температур нижче T_2 ($T < T_2$) хімічний потенціал компонента в твердому агрегатному стані менший, ніж в газоподібному і рідкому $\mu_t < (\mu_p; \mu_r)$ - речовина знаходиться в твердому (кристалічному) стані. В області температур від T_2 до T_3 ($T_2 < T < T_3$) хімічний потенціал компонента в рідкому агрегатному стані менший, ніж в газоподібному і твердому $\mu_r < (\mu_t; \mu_p)$ - речовина знаходиться в рідкому стані. В області температур вище T_3 , ($T > T_3$) хімічний потенціал компонента в газоподібному агрегатному стані менший, ніж в твердому і рідкому $\mu_p < (\mu_t; \mu_r)$ - речовина знаходиться у вигляді пари. Температура T_2 є температурою плавлення, а T_3 - температурою кипіння рідини.

Термічний аналіз - це метод дослідження фізикохімічних і хімічних процесів, заснований на реєстрації теплових ефектів, супроводжуваних перетворення речовин. Часто термічний аналіз заснований на аналізі, так званих, кривих охолодження або кривих нагрівання (рисунок 1.4).

Криву охолодження або нагрівання отримують дослідним шляхом при постійному тиску. При записі кривих змінюється тільки один параметр - температура. Правило фаз Гіббса при цьому приймає наступний вигляд: $C = K - \Phi + 1$.

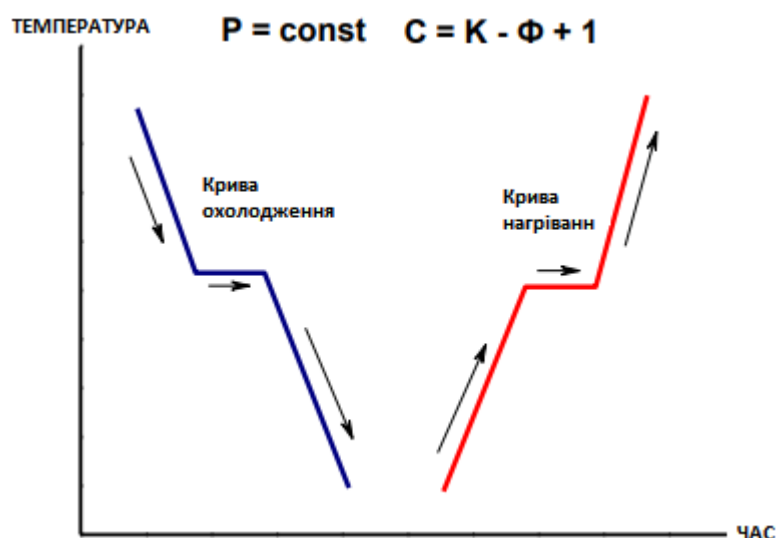


Рисунок 1.4 – Криві охолодження та нагрівання речовини

Кривими охолодження називаються криві, що зображують залежність температури системи від часу охолодження. Для цього чисте речовина або суміш речовин певного складу нагрівають до рідкого стану, а потім безперервно і рівномірно охолоджують, фіксуючи температуру системи через рівні проміжки часу. Отримані дані зображуються у вигляді кривої, побудованої в координатах «температура - час».

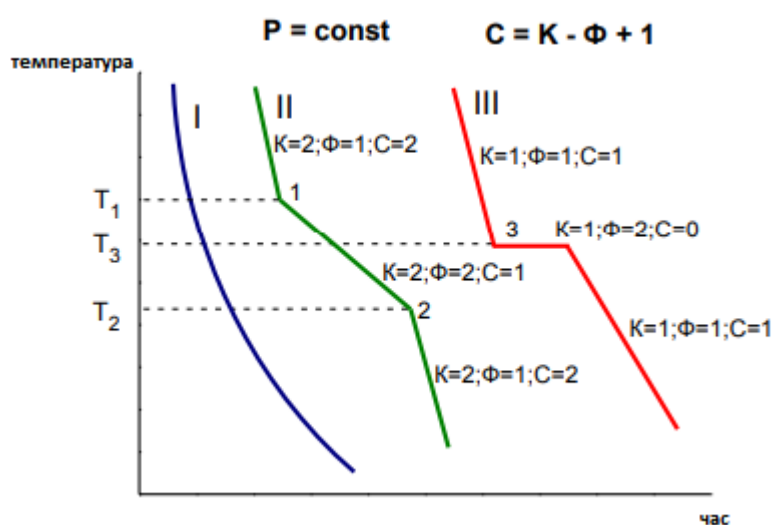


Рисунок 1.5 – Типовий вигляд кривих охолодження: плавна (I), крива з двома точками перегину (II), крива з горизонтальною ділянкою (III)

Криві охолодження можуть мати різний вигляд; в одних випадках виходять прості криві, в інших - складні. Розрізняють три найпростіші криві охолодження (рис.1.5): плавну (крива I), криву з двома точками перегину (крива II) і криву з горизонтальною ділянкою (крива III). Аналіз кривих охолодження заснований на принципі неперервності і принципі відповідності Н. С. Курнакова.

Принцип неперервності: при неперервній зміні параметрів системи властивості її окремих фаз змінюються також безперервно, але лише до тих пір, поки не зміниться число або вид фаз. При появі нових або зникнення наявних фаз властивості системи змінюються стрибкоподібно.

Принцип відповідності: кожній фазовій асоціації, що знаходиться в даній системі в рівновазі, на діаграмі відповідає певний геометричний образ.

З урахуванням цих принципів розглянемо наведені криві: крива I - температура при охолодженні системи знижується плавно, без стрибків, отже, в даному температурному інтервалі в системі не відбувається фазових перетворень, що супроводжуються тепловим ефектом. Крива II - до точки 1 йде охолодження системи (число ступенів свободи $C = 2$); в точці 1 (При T_1) спостерігається перелом, що свідчить про початок фазового перетворення, що супроводжується виділенням тепла. Перелом супроводжується зміною числа ступенів свободи з $C = 2$ на $C = 1$. Температура продовжує знижуватися, але повільніше. У точці 2 (при T_2) виділення тепла припиняється, тому крива знову стає стрімкішою. Число ступенів свободи знову збільшується до $C = 2$. Отже, при температурі T_1 , екзотермічне фазове перетворення почалося, при T_2 - закінчилося.

Крива III - до горизонтальної ділянки охолодження йде плавно ($C = 1$), потім в точці 3 (при T_3) відбувається фазове перетворення з виділенням великої кількості тепла, достатнього для повної компенсації тепла відведеного. При цьому система стає нонваріантна ($C = 0$) і фазове перетворення починається і закінчується при одній і тій же температурі (T_3), яка залишається незмінною до тих пір, поки це перетворення не закінчиться. Потім охолодження системи триває, система стає моноваріантною (біваріантною) і температура знижується плавно.

Розглянемо побудову діаграми стану однокомпонентної системи по кривим нагрівання (рис.1.6). Отримаємо криві нагрівання речовини у твердій фазі при різних тисках (рис.1.6 а). Нанесемо отримані характеристичні температури на координатну площину $P(T)$ (рис.1.6 б) потім з'єднаємо точки плавними лініями і отримаємо діаграму стану однокомпонентної системи (рис.1.6 в):

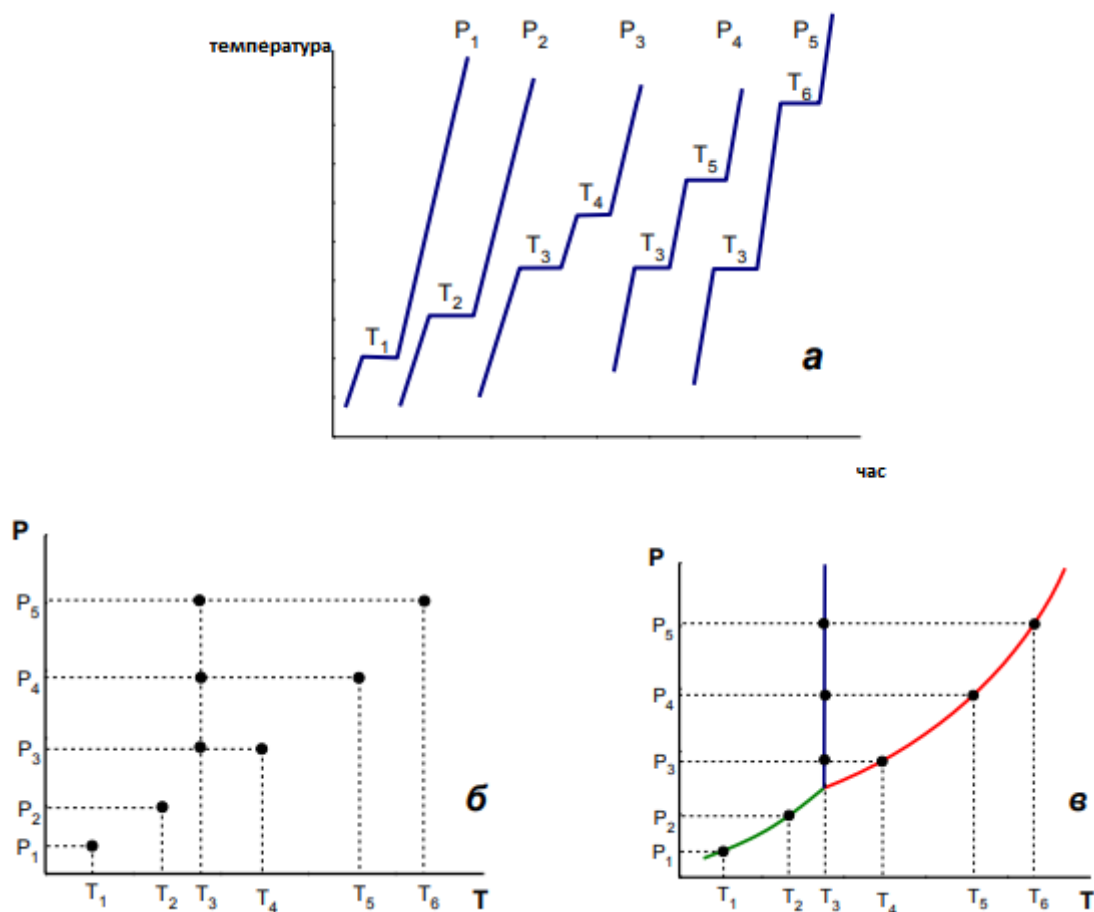


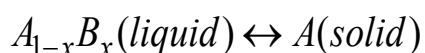
Рисунок 1.6 – Побудова діаграм станів однокомпонентної системи за кривими нагрівання (а) і за отриманими характерними температурами

1.2 Двокомпонентні системи

1.2.1 Системи, де компоненти в рідкій фазі змішуються необмежено, але у твердій фазі розчину не утворюють.

Ізоморфізм - повне співпадіння атомно-кристалічної будови і форми кристалів речовин. Ізоморфізм можливий при однакових координаційних числах атомів, а в ковалентних сполуках при тотожній конфігурації зв'язків. Ізоморфні речовини здатні заміщати атоми в кристалічних решітках (КР) один одного. Такі речовини утворюють тверді розчини. Неізоморфних речовини так сильно відрізняються типом і параметрами своїх кристалічних решіток, що не здатні заміщати атоми один одного в вузлах КР. Неізоморфних речовини не утворюють твердих розчинів. У твердому стані вони утворюють механічну суміш кристалів компонентів.

Розглядається фазова рівновага між рідкою (liquid) та твердою (solid) фазами в бінарній системі А–В, де рідка фаза являє собою розчин з деяким співвідношенням компонентів, а твердою фазою є чистий (або майже чистий) компонент А. Позначатимемо склад розплаву як $A_{1-x}B_x$ (де x – атомна доля В). Тоді стан рівноваги можна записати як



Такі рівноваги типові для систем, де частинки А та В за своєю природою сильно відрізняються одна від одної, і частинки В не можуть вбудуватися в кристалічну ґратку твердої фази А. Залежність температури кристалізації розчину від його складу називають кривою ліквідуса (рисунок 1.7).

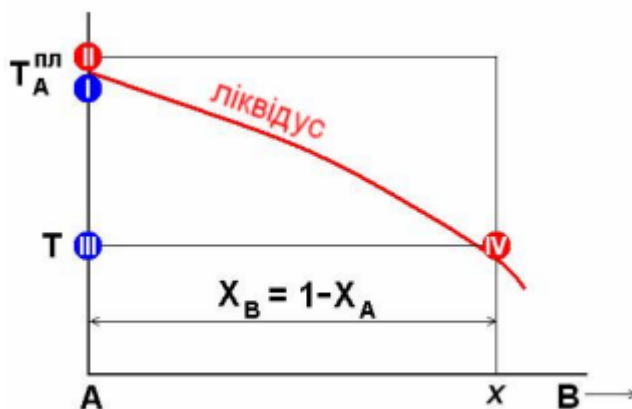


Рисунок 1.7 – Типовий вигляд кривої ліквідуса в бінарних системах, де компоненти не змішуються в твердій фазі.

Фігуративні точки I та II відповідають фазовій рівновазі між твердою та рідкою фазами чистого компонента A в точці плавлення при температурі $T_A^{\text{пл}}$. Вони обидві лежать на нехтувано малих відстанях від кривої ліквідуса: одна – нижче, а друга – вище неї. Фігуративні точки III та IV відповідають фазовій рівновазі між чистою твердою речовиною A та розплавом складу ($X_A=1-x$, $X_B=x$) при температурі T.

Розглянемо евтектику в бінарних системах. Нехай в бінарній системі A–B рідка фаза являє собою розчин з довільним співвідношенням компонентів, а в твердій фазі не тільки компонент B не розчиняється в A, але й A не розчиняється в B. Тобто твердою фазою, в залежності від співвідношення компонентів у розплаві, є чистий (або майже чистий) компонент A або B. Такі рівноваги типові для систем, де A та B не утворюють проміжних сполук в твердій фазі і мають кристалічні ґратки різних типів або, принаймні, з періодами ґраток, що сильно відрізняються один від одного. Існує певна гранична мольна доля компонента B у рідині $x^{\text{евт}}$, яку називають евтектичною (від грецького εὐτήκτος – легкоплавкий), яка розділяє області кристалізації A та B (рис. 1.8).

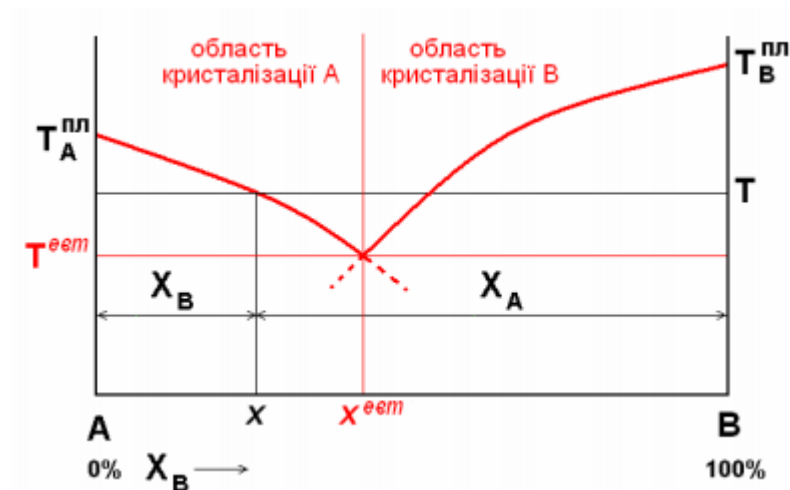
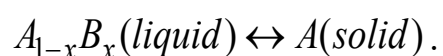
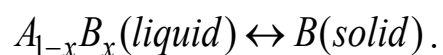


Рисунок 1.8 – Типовий вигляд кривої ліквідуса в бінарних системах з евтектикою, де компоненти не змішуються в твердій фазі.

При $x < x^{\text{евт}}$ тверда фаза кристалізується у вигляді кристалів А, і фазова рівновага має вигляд



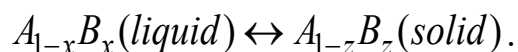
відповідно, при $x > x^{\text{евт}}$ тверда фаза кристалізується у вигляді кристалів В, і фазова рівновага має вигляд



а при складі рідкої фази $x = x^{\text{евт}}$ тверда фаза кристалізується у вигляді так званої евтектики, тобто механічної суміші кристалів обох типів.

1.2.2 Системи, де компоненти змішуються необмежено як у рідкій, так і у твердій фазах.

Розглянемо тепер фазову рівновагу між рідкою та твердою фазами в бінарній системі А–В, де компоненти можуть змішуватись в обох фазах необмежено або, принаймні, в широких межах (рис. 1.9):



Такі рівноваги притаманні системам, де А та В мають кристалічні ґратки одного типу з близькими періодами ґраток. Мольні долі компонентів в рідкій X_A , X_B та в твердій Z_A , Z_B фазах визначаються:

$$\begin{aligned} X_A &= 1 - x; & X_B &= x; & X_A + X_B &= 1; \\ Z_A &= 1 - z; & Z_B &= z; & Z_A + Z_B &= 1; \end{aligned} \quad (1.1)$$

Твердий розчин, що кристалізується, має інше співвідношення компонентів, ніж розплав. Лінії $T(x)$ та $T(z)$ називають кривими ліквідусу і солідусу. Область над ліквідусом відповідає області існування рідких розчинів, область під солідусом – твердих розчинів. В точках $(0, T_{\text{пл}}^A)$, $(1, T_{\text{пл}}^B)$ що відповідають температурам плавлення чистих компонентів, ліквідус співпадає з солідусом. Вони є точками конгруентного плавлення, оскільки в них склад рідкої та твердої фази однаковий.

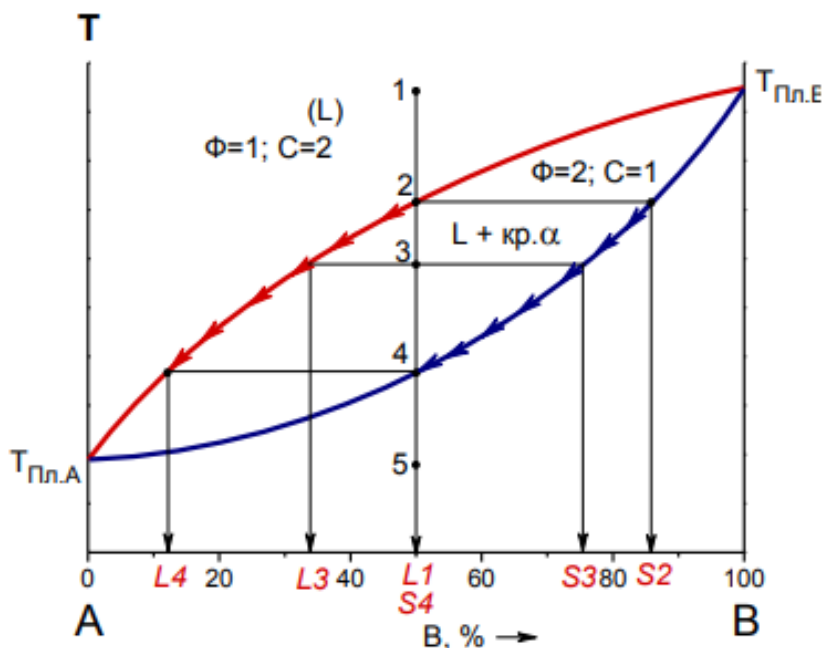


Рисунок 1.9 – Типовий вигляд кривих ліквідуса і солідуса в бінарних системах, де компоненти змішуються в обох фазах необмежено.

Точка 1. Система гомогенна (Кількість фаз $\Phi=1$): розплав, складу L1 (50% A і 50% B) Число ступенів свободи $C = 2 - 1 + 1 = 2$ - система біваріантна.

Точка 2. В даній точці з розплаву з'являються перші кристали фази α , яка представляє собою твердий розчин A в B. Для визначення складу рівноважних фаз проведемо з точки 2 ноду і побудуємо проекції з ліній солідусу і ліквідусу на вісь складів. Склад рідкої фази L1 (50% A і 50% B), а склад твердої S2 (86% B і 14% A). Система моноваріантна $C = 2 - 2 + 1 = 1$.

Точка 3. У міру охолодження системи збільшується маса твердої фази, зростання кристалів супроводжується зміною хімічного складу кристала по лінії солідусу (сині стрілки), а рідка фаза змінює свій склад по лінії ліквідусу (червоні стрілки). Таким чином, хімічний склад по перетину кристалів буде змінним: центральна частина збагачена компонентом з більшою температурою плавлення, а периферія зерна - компонентом з меншою температурою плавлення. Це явище називається внутрішньокристалічною ліквідацією. Це явище характерне для сплавів

з даним типом діаграм стану. У ТЗ система гетерогенна ($\Phi = 2$): кристали α , складу S3 (76% B і 24% A) і розплав, складу L3 (33% B і 67% A). Система моноваріантна $C = 2 - 2 + 1 = 1$.

Точка 4. У цій точці зникає остання крапля розплаву. Розплав збагачений максимально компонентом з мінімальною температурою плавлення. Система гетерогенна ($\Phi = 2$): кристали α , складу S4 (50% B і 50% A) і розплав, складу L4 (12% B і 88%). Система моноваріантна $C = 2 - 2 + 1 = 1$.

Точка 5. Система знаходиться повністю в твердому стані і являє собою твердий розчин - фазу α , складу 50% A і 50% B.

1.1.3 Фазові рівноваги в бінарних системах з проміжною сполукою в твердій фазі

На рис. 1.10 схематично представлена крива ліквідуса системи A–C, що в рідкій фазі утворює неперервний ряд розчинів, а в твердій – сполуку A_qC_r , де q і r – невеликі цілі числа, що називаються стехіометричними коефіцієнтами. Фактично, фазова діаграма такого типу являє собою дві діаграми евтектичного типу (див. рис. 2.2) для систем A– A_qC_r та A_qC_r –C, з'єднані одна з одною по лінії складу A_qC_r , а власне хімічна сполука розглядається як окремий компонент.

Сама сполука A_qC_r плавиться когурентно: її склад і склад розплаву, що утворюється при її плавленні, однакові. Якщо ж склад розплаву знаходиться між двома евтектичними точками, то тверда фаза кристалізується у вигляді сполуки A_qC_r , але температура кристалізації розплаву нестехіометричного складу є нижчою за температуру плавлення сполуки.

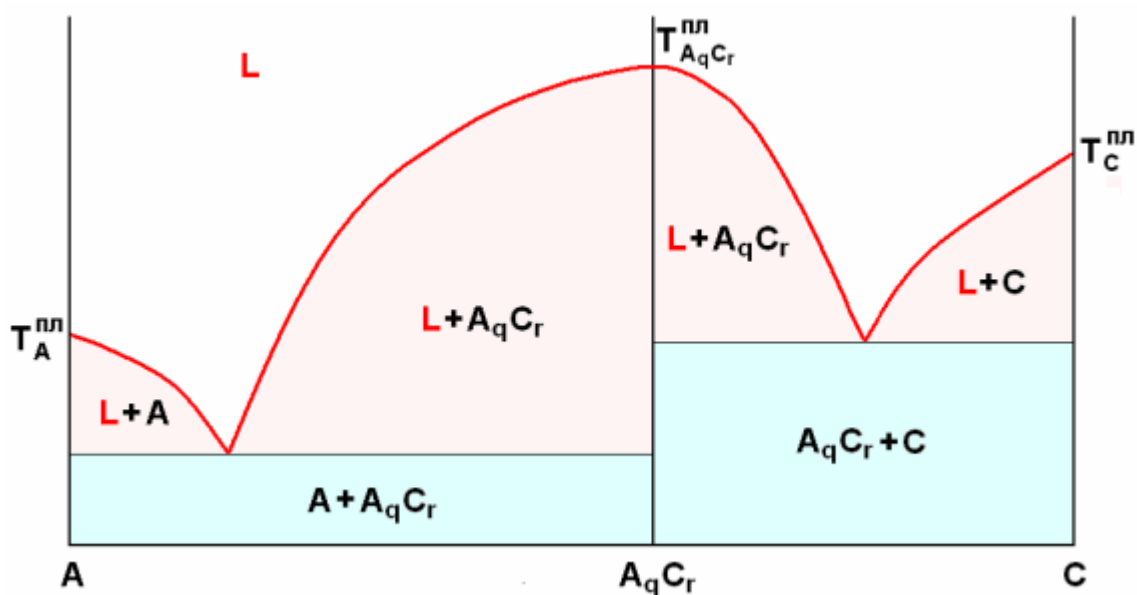


Рисунок 1.10 – Типовий вигляд кривої ліквідуса в бінарній системі з проміжною сполукою, що плавиться конгурентно

Якщо сполука здатна утворювати обмежені тверді розчини з компонентами фазової діаграми, то фазова діаграма системи має вигляд, представлений на рис.1.11. На цьому рисунку зображені тверді розчини α і γ на основі компонентів А та С і твердий розчин β на основі хімічної сполуки A_qC_r . Останню область називають областю гомогенності сполуки.

Відхилення від стехіометрії в області гомогенності є наслідком дефектів кристалічної ґратки A_qC_r , які можна трактувати як тверді розчини вкорінення чи віднімання, або ж як їхню комбінацію. В твердих розчинах вкорінення надлишкові атоми одного з компонентів неупорядковано займають міжвузля кристалічної ґратки сполуки. В твердих розчинах віднімання (які можуть утворюватися лише на основі хімічних сполук) надлишкові атоми займають свої нормальні позиції у вузлах кристалічної ґратки, але деякі позиції атомів другого компонента виявляються порожніми. Дефекти нестехіометрії є джерелом вільних носіїв заряду, що обумовлюють збільшення електропровідності речовини. У випадку напівпровідникових сполук ширина області гомогенності зазвичай вкрай незначна. Наприклад, в $A^{III}C^V$ ($A = Al, In, Ga$; $C = P, As, Sb$) типова її ширина становить 10–4

... 10–5 атомної долі. Для $A^{III}C^V$ ($A = \text{Sn, Pb}$; $C = \text{Se, Te}$) характерна ширина області гомогенності становить порядку 10–3 атомної долі. Хоча це й нетипово, існують сполуки з більш широкою областю гомогенності (10–2 ... 10–1 атомної долі), наприклад, Sb_2Te_3 в системі Sb–Te .

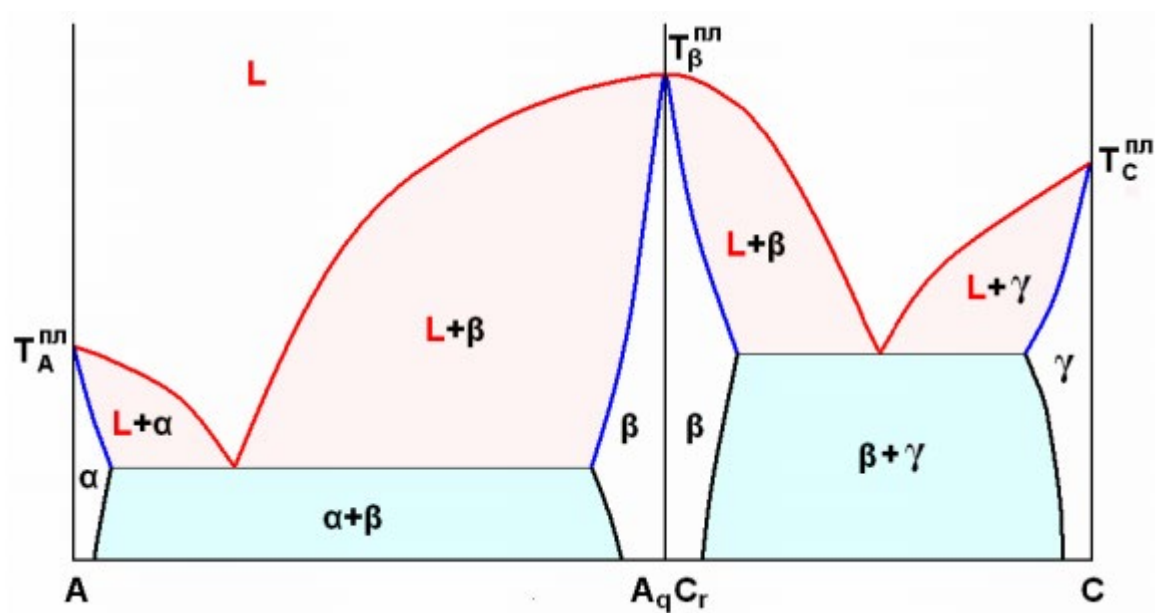


Рисунок 1.11 – Фазова діаграма системи з однією сполукою, що плавиться конгурентно, та обмеженими твердими розчинами з евтектиками

Висновки по розділу

В розділі розглянуто фазові діаграми однокомпонентних систем, їхні типи, методи побудови та аналізу. Також розглянуті основні типи фазових діаграм бінарних систем а саме: Системи, де компоненти в рідкій фазі змішуються необмежено, але у твердій фазі розчину не утворюють; системи, де компоненти змішуються необмежено як у рідкій, так і у твердій фазах; Фазові рівноваги в бінарних системах з проміжною сполукою в твердій фазі.

РОЗДІЛ 2. МОДЕЛЬ КВАЗІРЕГУЛЯРНИХ АСОЦІЙОВАНИХ РОЗЧИНІВ ДЛЯ ОПИСАННЯ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ В МЕТАЛОТЕЛУРИДАХ

Питання про можливість застосування тієї чи іншої моделі міжмолекулярної взаємодії в рідкій фазі для розрахунку фазових рівноваг в системі з хімічною сполукою за своєю суттю зводиться до визначення ступеня дисоціації компонентів розплаву при температурі плавлення сполуки. Дійсно, тільки при наявності інформації про склад розплаву можна оперувати тими чи іншими модельними уявленнями для опису фазового стану системи і, в кінцевому підсумку, отримати кількісні дані про положення ліній солідусу і ліквідуса.

Перш ніж перейти до застосування моделі асоційованих розчинів для аналізу фазових рівноваг в багатокомпонентних системах A_2B_6 , представляється важливим вказати на деякі особливості трактування поняття «рідиннофазного комплексу».

Модель асоційованих розчинів передбачає, що в конденсованій фазі при взаємодії компонентів утворюються досить стійкі конфігурації атомів або молекул, час життя яких, принаймні, на порядок більше періоду їх молекулярних (атомних) коливань [17, 18]. Це означає, що виділена нами частка набагато частіше знаходиться в оточенні цілком визначених частинок-сусідів, тобто така локальна система існує протягом свого часу життя. Існування таких комплексів атомів обумовлено силами, які насамперед, на порядок більші, в порівнянні з силами взаємодії з іншими частками рідкої фази. Для оцінки вкажемо, що для більшості асоціатів, утворених, наприклад, водневими зв'язками, час життя коливається в межах 10^{-11} - 10^{-5} с. При цьому нижня межа часу найбільш типова для невеликих комплексів сферичної форми, а верхня - відповідає складним циклічним асоціатам, типу кристалогідратів органічних кислот.

У випадку асоційованого розчину сили взаємодії між мономерами і асоціатами є чисто Ван-дер Ваальсівськими. Очевидно, що енергія таких взаємодій значно менша енергії утворення самих комплексів. Таким чином, можна стверджувати, що в асоційованому розчині величина відхилення в поведінці

системи від передбачуваного теорією ідеального розчину зв'язана з формуванням комплексів. Формально такий підхід виключає варіант сильної внутрішньоконплексної взаємодії при розрахунках енергії змішаних розчинів. При цьому слабка взаємодія між самими комплексами або комплексами і мономерами може описуватися представленням моделі простих розчинів в тій чи іншій степені наближення. Коректність подібних припущень базується на тому простому факті, що властивості розчину, який складається з мономерів і комплексів, які слабо взаємодіють між собою, мало відрізняються від властивостей відповідних ідеальних розчинів.

Модель асоційованих розчинів припускає, що рідка фаза складається з 3 сортів, які будемо нумерувати індексом i : $i=1$: атоми металу М; $i=2$: атоми Те; $i=3$: двоатомні асоціати МТе. Також будемо позначати атомну частку металу в розплаві y , атомну частку Те в розплаві $1-y$, мольні долі частинок в розплаві X_i ($i=1,2,3$). З них незалежних тільки 2, оскільки $X_1+X_2+X_3=1$.

Мольні частки X_i і атомні частки y , $1-y$ зв'язані співвідношенням. Нехай

N_1, N_2, N_3 – кількість частинок кожного сорту в розплаві; $N = N_1 + N_2 + N_3$ – загальна кількість частинок в рідкій фазі; $N + N_3$ – загальна кількість атомів в рідкій фазі. Тоді мольні частки частинок в розчині дорівнюють $X_i = \frac{N_i}{N}$ ($i = 1, 2, 3$)

Атомна частка металу М в розплаві складає:

$$y = \frac{N_1 + N_3}{N + N_3} = \frac{X_1 + X_3}{1 + X_3}, \quad (2.1)$$

Звідки

$$\begin{cases} X_1 = y(1 + X_3) - X_3 \\ X_2 = 1 - X_1 - X_3 = 1 - y(1 + X_3) \end{cases} \quad (2.2)$$

В розрахунках величину в дужках буде зручно позачити як

$$w = 1 + X_3; \quad 1 \leq w \leq 2. \quad (2.3)$$

Мольні частки всіх частинок в розплаві виражаються через w і складають:

$$\begin{cases} \text{мономери М:} & X_1 = 1 - w(1 - y); \\ \text{мономери Те:} & X_2 = 1 - wy; \\ \text{асоціати МТе:} & X_3 = w - 1. \end{cases} \quad (2.4)$$

2.1 Загальні рівняння.

Температура ліквідуса T визначається рівнянням Віланда:

$$\Delta S^{nl}(T^{nl} - T) + RT \ln \frac{\gamma_1 \gamma_2 X_1 X_2}{\gamma_1^* \gamma_2^* X_1^* X_2^*} = 0 \quad (2.5)$$

Або

$$\Delta S^{nl}(T^{nl} - T) + RT \ln \frac{X_1 X_2}{X_1^* X_2^*} + \Gamma_1 + \Gamma_2 - \Gamma_1^* - \Gamma_2^* = 0 \quad (2.6)$$

де T^{nl} – температура плавлення сполуки МТе;

ΔS^{nl} – його мольна ентропія плавлення;

$R = 8.314$ Дж/моль/К – універсальна газова стала;

верхній індекс * відноситься до стехіометричного складу розплаву МТе, тобто до складу рідкої фази при $y=0.5$;

коефіцієнти активності в багатоконпонентній рідкій фазі γ_i (точніше, величини $\Gamma_i = RT \ln \gamma_i$) даються формулами Джордана:

$$\Gamma_i = RT \ln \gamma_i = \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \alpha_{ij} X_j^2 + \sum_j \sum_{\substack{k \\ j < k \\ j \neq i, k \neq i}} X_j X_k (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{jk}). \quad (2.7)$$

Тут α_{jk} – параметри міжмолекулярної взаємодії між частинками j -го і k -го сортів ($\alpha_{jk} = \alpha_{kj}$). Величини α_{jk} можуть довільно залежати від температури розплаву, але не від його складу. Такі розчини називаються простими (за Гуггенгеймом), але зазвичай температурні залежності $\alpha_{jk}(T)$ припускають лінійними (модель квазірегулярних розчинів) або ж α_{jk} взагалі вважають сталими (модель регулярних розчинів).

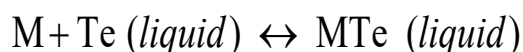
В одиничному випадку 2–компонентного розчину

$$\begin{cases} \Gamma_1 = RT \ln \gamma_1 = \alpha_{12} X_2^2 ; \\ \Gamma_2 = RT \ln \gamma_2 = \alpha_{12} X_1^2 , \end{cases} \quad (2.8)$$

а 3–компонентного

$$\begin{cases} \Gamma_1 = RT \ln \gamma_1 = [\alpha_{12} X_2 + \alpha_{13} X_3] (1 - X_1) - \alpha_{23} X_2 X_3 ; \\ \Gamma_2 = RT \ln \gamma_2 = [\alpha_{12} X_1 + \alpha_{23} X_3] (1 - X_2) - \alpha_{13} X_1 X_3 ; \\ \Gamma_3 = RT \ln \gamma_3 = [\alpha_{13} X_1 + \alpha_{23} X_2] (1 - X_3) - \alpha_{12} X_1 X_2 . \end{cases} \quad (2.9)$$

Визначити дольні молі двохатомних асоціатів X_3 можна з закона діючих мас для бінарної реакції асоціації



за допомогою константи асоціації $K(T)$ з рівняння

$$\gamma_3 X_3 = K(T) \gamma_1 \gamma_2 X_1 X_2 \quad (2.10)$$

З врахуванням (2.10) вираз, присутній в (2.6), може бути записаний у вигляді:

$$\frac{\gamma_1 \gamma_2 X_1 X_2}{\gamma_1^* \gamma_2^* X_1^* X_2^*} = \frac{K(T) \cdot \gamma_1 \gamma_2 X_1 X_2}{K(T) \cdot \gamma_1^* \gamma_2^* X_1^* X_2^*} = \frac{\gamma_3 X_3}{\gamma_3^* X_3^*} \quad (2.11)$$

а саме рівняння (2.6) в вигляді

$$\Delta S^{nl} (T^{nl} - T) + RT \ln \frac{X_3}{X_3^*} + \Gamma_3 - \Gamma_3^* = 0 \quad (2.12)$$

В випадку слабоасоційованих розчинів ($K \ll 1$) зручно користуватися формою рівняння (2.6), а в випадку сильно асоційованих розчинів – формулою (2.12), оскільки це запобігає появі невизначеності вигляду $0/0$ під знаком логарифма.

Таким чином, модель асоційованих квазірегулярних розчинів, крім температури плавлення сполуки МТе T^{nl} та її мольної ентропії плавлення ΔS^{nl} , додатково вимагає введення модельних залежностей.

По-перше, це параметри міжмолекулярної взаємодії в рідкій фазі $\alpha_{12}, \alpha_{13}, \alpha_{23}$, які, в свою чергу, можуть залежати від температури (але не від складу) розчину. У випадку квазірегулярних розчинів це означає по 2 коефіцієнти на кожний параметр α_{jk} , всього 6 модельних параметрів.

По-друге, це константа рівноваги хімічної реакції асоціації $K(T)$, яка зазвичай залежить від температури за законом

$$K(T) = K_0 \exp\left(-\frac{E_{ass}}{RT}\right), \quad (2.13)$$

і містить іще 2 модельних параметри K_0 та E_{ass} .

Система рівнянь, що визначає ліквідус $T(y)$, складається з двох рівнянь (2.10) та (2.12) і містить дві невідомих: температуру ліквідуса T та мольну долю асоціатів X_3 (або параметр $w = 1 + X_3$). Мольні долі моноатомних частинок X_1 та X_2 , що входять в ці рівняння, визначаються виразами (2.4), а коефіцієнти активності γ_i – формулами Джордана (2.9). Зокрема, для визначення X_i^* , γ_i^* слід покласти $y = 0.5$.

Фазові діаграми систем MeTe якісно подібні подібні до $A^{III}C^V$. Вони представлені як червоні лінії на рисунках 2.1-2.6.

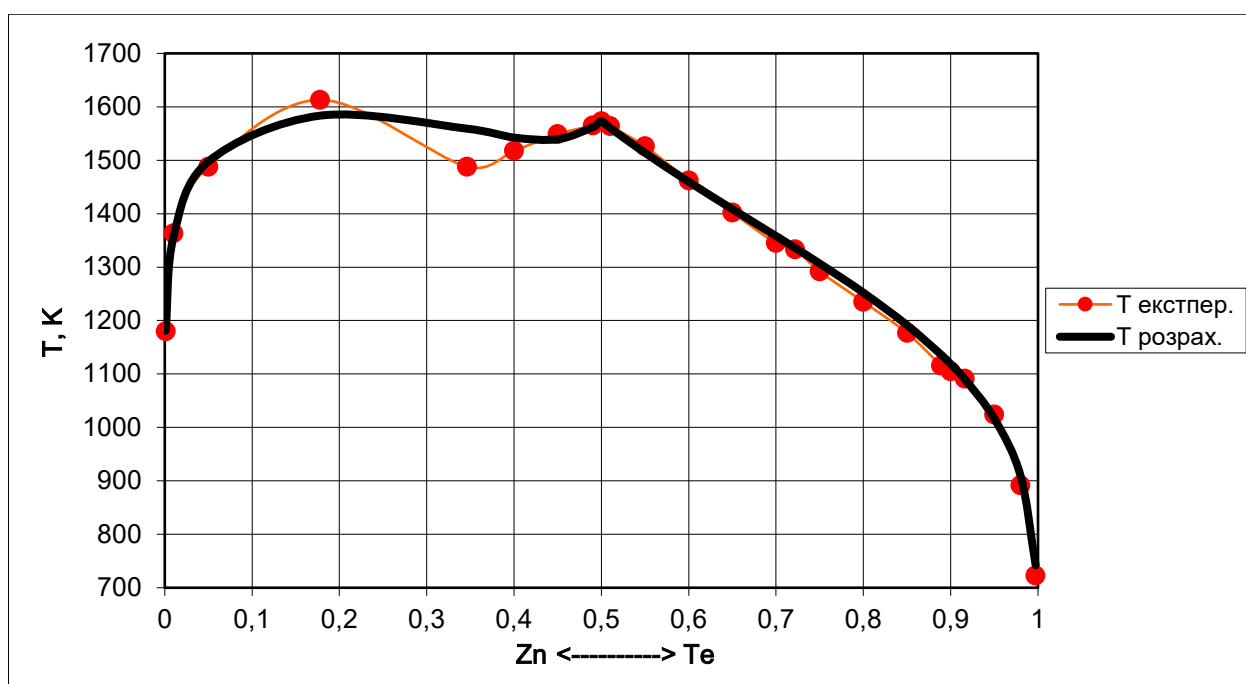


Рисунок 2.1 – Фазова діаграма системи Zn-Te

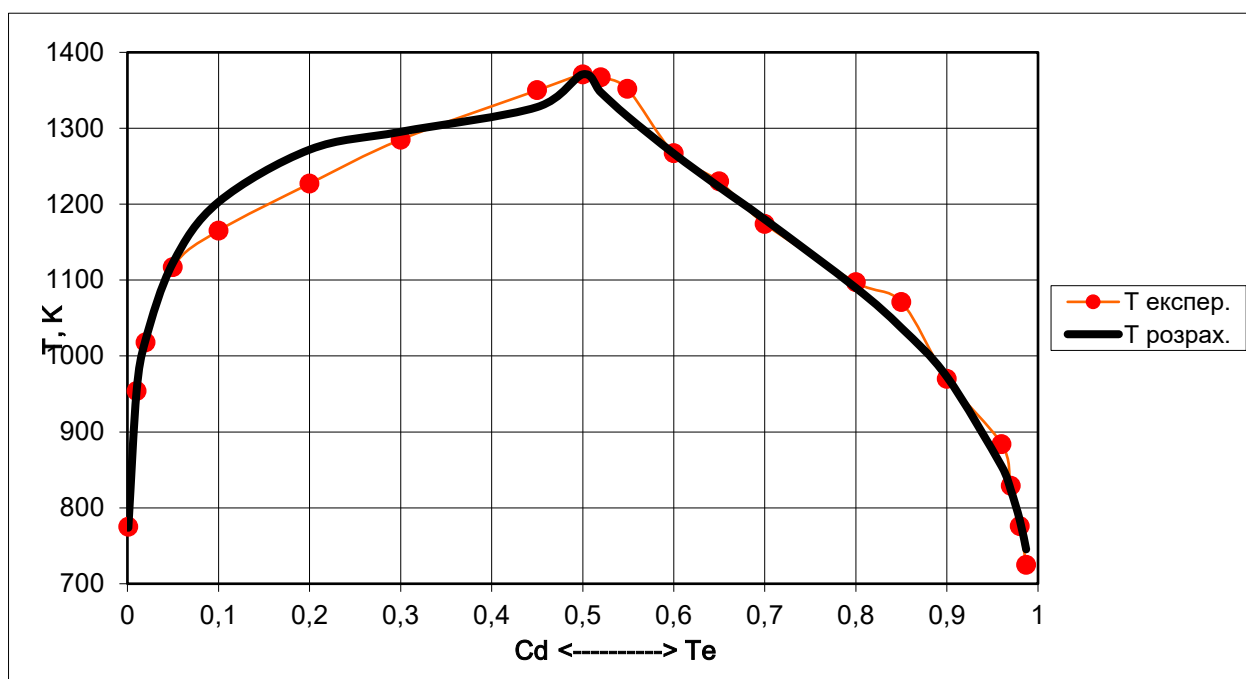


Рисунок 2.2 – Фазова діаграма системи Cd-Te

Щоб показати криві ліквідуса для дуже розбавлених розчинів телуру або металу, вони побудовані в напівлогарифмічному масштабі.

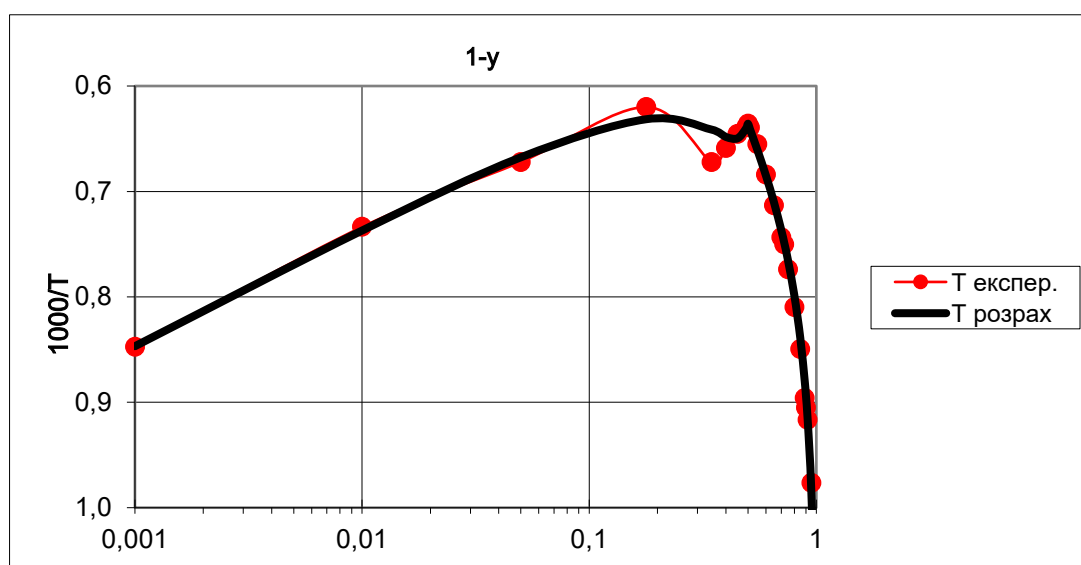


Рисунок 2.3 – Фазова діаграма системи Zn-Te в напівлогарифмічному масштабі
для розбавленого розчину Te

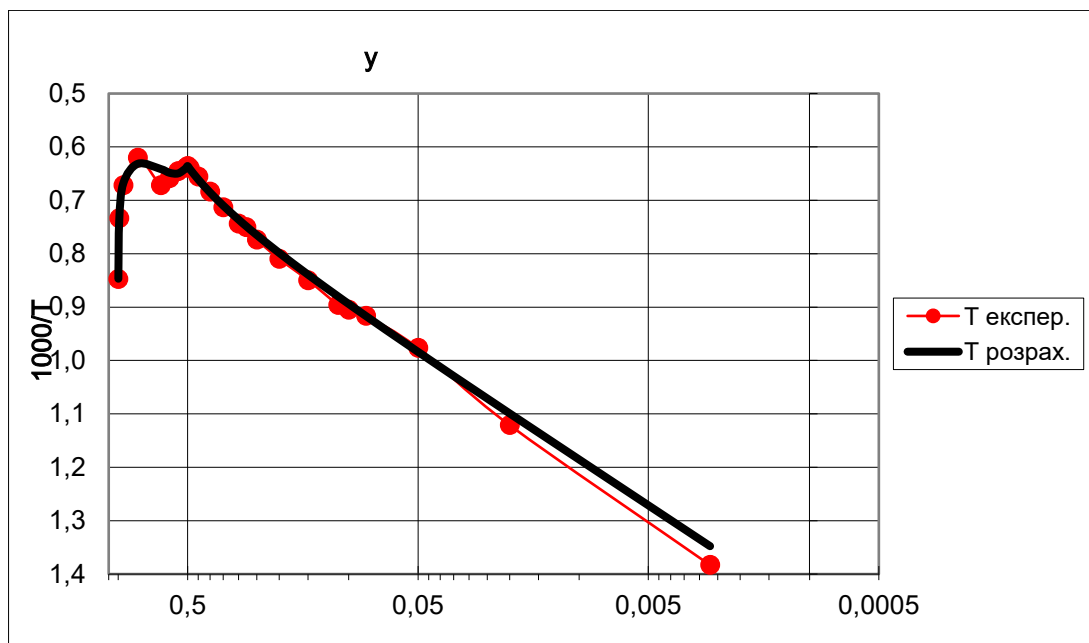


Рисунок 2.4 – Фазова діаграма системи Zn-Te в напівлогарифмічному масштабі
для розбавленого розчину Zn

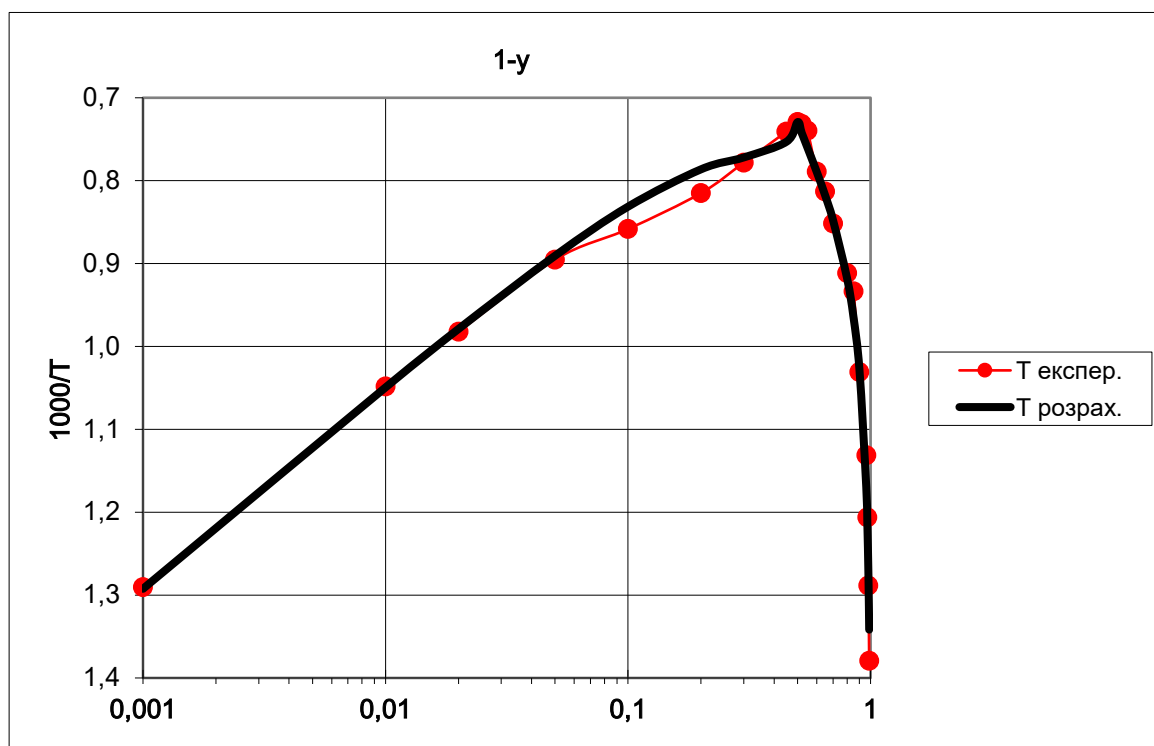


Рисунок 2.5 – Фазова діаграма системи Cd-Te в напівлогарифмічному масштабі для розбавленого розчину Te

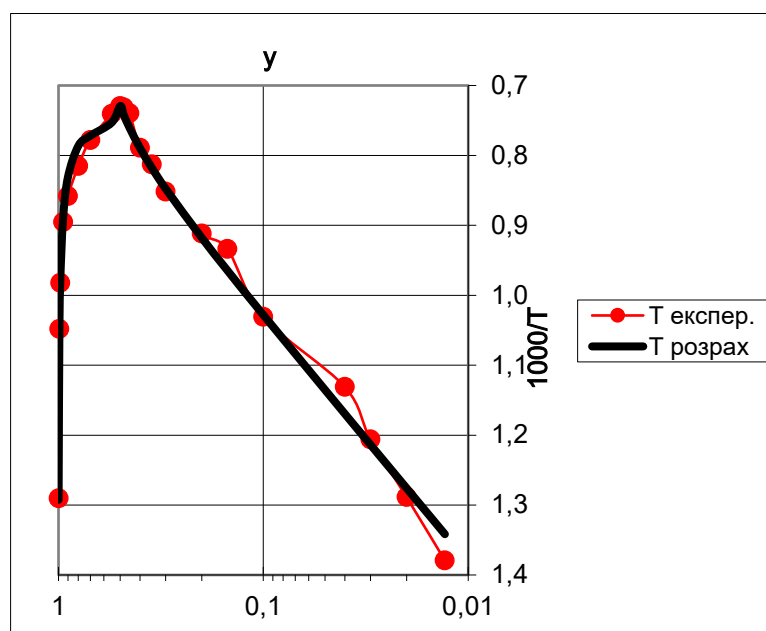


Рисунок 2.6 – Фазова діаграма системи Cd-Te в напівлогарифмічному масштабі для розбавленого розчину Cd

Так само, як і в $A^{III}C^V$, з боку металу евтектична точка є виродженою, а лінія ліквідуса при сильному розбавленні розчину є прямою лінією в координатах $\ln y - 1/T$.

В системі $ZnTe$ спостерігається розслоювання розплаву при вмісті $Te \sim 5.0 \dots 34.6$ ат. % і температурах вище за 1488 К.

2.2 Неасоційовані розчини

Модель асоційованих розчинів має два очевидних крайніх випадки: слабкої асоціації, $K \rightarrow 0$ та сильної асоціації, $K \rightarrow \infty$.

У випадку $K \rightarrow 0$ з (6) випливає, що $X_3 = 0$, відповідно $X_1 = 1 - y$; $X_2 = y$, $X_1^* = X_2^* = 0.5$ і рівняння Віланда (2) з урахуванням (4) приймає вигляд:

$$\Delta S^{nl}(T^{nl} - T) + RT \ln \frac{y(1-y)}{0.25} + \alpha_{12}(1-y)^2 + \alpha_{12}y^2 - 0.5\alpha_{12} = 0 \quad (2.14)$$

Або

$$\Delta S^{nl}(T^{nl} - T) + RT \ln 4y(1-y) + 2\alpha_{12}(0.5 - y)^2 = 0. \quad (2.15)$$

Таким чином, крім температури плавлення сполуки MTe T^{nl} та її мольної ентропії плавлення ΔS^{nl} , додатково потрібний лише параметр міжмолекулярної взаємодії в рідкій фазі α_{12} .

В сильно розбавлених розчинах ($y \ll 1$) рівняння (2.15) приймає вигляд

$$\Delta S^{nl}(T^{nl} - T) + RT \ln y + RT \ln 4 + 0.5\alpha_{12} = 0, \quad (2.16a)$$

тобто при лінійній залежності $\alpha_{12}(T)$ воно описує пряму лінію в координатах $\ln y - 1/T$, як і спостерігається в експерименті.

Така ж само пряма лінія виходить з боку металу ($1 - y \ll 1$)

$$\Delta S^{nl}(T^{nl} - T) + RT \ln(1 - y) + RT \ln 4 + 0.5\alpha_{12} = 0, \quad (2.166)$$

За будь-якої температурної залежності параметра взаємодії $\alpha_{12}(T)$, якщо тільки він не залежить явно від складу розчину, рівняння (2.15) є симетричним відносно взаємної заміни компонентів один одним. Тому крива ліквідуса, що описується цим рівнянням, є симетричною відносно стехіометричного складу.

Це унеможлиблює використання моделі неасоційованих розчинів для опису фазових рівноваг для телуридів, оскільки їхні ліквідуси, на відміну від $A^{III}B^V$, сильно асиметричні.

2.3 Повністю асоційовані розчини.

У випадку $K \rightarrow \infty$ в розплаві присутні лише два сорта частинок: асоціати MTe та надлишкові атоми одного з компонентів.

Якщо припустити, що характер взаємодії між парами частинок $M-MTe$ та $MTe-Te$ різний, то симетрію ліквідуса, наявну в моделі регулярних, квазірегулярних або простих (за Гугенгеймом) розчинів, буде порушено.

При $y < 0.5$ $X_1 = 0$. Тоді з (1.1) випливає, що $w = \frac{1}{1-y}$.

Аналогічно, при $y > 0.5$ $X_2 = 0$. Тоді з (1.2) $w = \frac{1}{y}$.

У стехіометричному розчині при $y = 0.5$ $X_1^* = X_2^* = 0$; $X_3^* = 1$ і $w = 2$.

Поєднуючи всі випадки, можна записати загальне співвідношення:

$$w = \frac{1}{\max(1-y, y)}, \quad (2.17)$$

а мольні доли X_1, X_2, X_3 визначаються співвідношеннями (2.4).

Модель повністю асоційованих розчинів не потребує параметра взаємодії α_{12} , оскільки частинки М та Те в розчині одночасно бути присутніми не можуть. Отже, крім температури плавлення сполуки МТе T^{nl} та її мольної ентропії плавлення ΔS^{nl} , додатково потрібні лише параметри міжмолекулярної взаємодії в рідкій фазі α_{12} та α_{23} . Використовуємо рівняння ліквідуса у формі (7). Оскільки стехіометричний розчин містить лише один компонент МТе, то $X_3^* = 1$ та $\Gamma_3^* = RT \ln \gamma_3^* = 0$. Таким чином, рівняння ліквідуса приймає форму

$$\Delta S^{nl}(T^{nl} - T) + RT \ln X_3 + \Gamma_3 = 0. \quad (2.18)$$

де

$$X_3 = \begin{cases} \frac{y}{1-y}, & \text{при } y < 0.5; \\ 1, & \text{при } y = 0.5; \\ \frac{1-y}{y}, & \text{при } y > 0.5; \end{cases} \quad (2.19)$$

або ж, поєднуючи всі випадки, $\ln X_3 = -\left| \ln \frac{y}{1-y} \right|$;

$$\Gamma_3 = RT \ln \gamma_3 = \begin{cases} \alpha_{23} X_2^2 = \alpha_{23} \left(\frac{1-2y}{1-y} \right)^2, & \text{при } y < 0.5; \\ 0, & \text{при } y = 0.5; \\ \alpha_{13} X_1^2 = \alpha_{13} \left(\frac{2y-1}{y} \right)^2, & \text{при } y > 0.5; \end{cases} \quad (2.20)$$

Тобто T визначається з рівняння

$$\begin{cases} \Delta S^{nl}(T^{nl} - T) + RT \ln \frac{y}{1-y} + \alpha_{23} \left(\frac{1-2y}{1-y} \right)^2 = 0, & \text{при } y < 0.5; \\ T = T^{nl}, & \text{при } y = 0.5; \\ \Delta S^{nl}(T^{nl} - T) + RT \ln \frac{1-y}{y} + \alpha_{13} \left(\frac{2y-1}{y} \right)^2 = 0, & \text{при } y > 0.5; \end{cases} \quad (2.21)$$

В сильно розбавлених розчинах ($y \ll 1$) рівняння (2.21) приймає вигляд

$$\Delta S^{nl}(T^{nl} - T) + RT \ln y + \alpha_{23} = 0. \quad (2.22a)$$

тобто з телурового боку при лінійній залежності $\alpha_{23}(T)$ воно описує пряму лінію в координатах $\ln y - 1/T$, як і спостерігається в експерименті. Так само виходить пряма лінія з боку металу ($1 - y \ll 1$)

$$\Delta S^{nl}(T^{nl} - T) + RT \ln(1 - y) + \alpha_{13} = 0. \quad (2.22б)$$

але з іншими параметрами за рахунок вдмінності $\alpha_{13} \neq \alpha_{23}$.

На користь гіпотези, що в розплавах $M - Te$ поруч з атомами металу та телуру присутні асоціати MTe говорить той факт, що насичена пара, яка

знаходиться в рівновазі з розплавом, збагаченим металом, складається здебільшого з молекул бінарної сполуки MTe .

Тому слід чекати, що в ряду систем $A^{II}B^{VI} ZnTe - CdTe$ константа асоціації є найбільшою у $Zn - Te$, а розчин $Cd - Te$ характеризуються меншою константою асоціації.

Слід також очікувати, що застосування моделі повністю асоційованих розчинів до бінарних телуридів буде успішним у випадках сильно розбавлених розчинів і даватиме лише якісне узгодження з експериментом поблизу стехіометричного складу.

Результати моделювання представлені як червоні лінії на рисунка 2.1 – 2.6.

Підбір температурних залежностей $\alpha(T)$ зручніше робити у формі

$$\alpha(T) = \alpha^{nl} - b(T^{nl} - T),$$

а не у більш традиційній формі

$$\alpha(T) = a + bT,$$

оскільки параметри $\alpha^{nl} = \alpha(T^{nl})$ та $b = \frac{d\alpha(T)}{dT}$ є практично незалежними:

перший відповідає за висоту низькотемпературної ділянки ліквідуса, а другий – за її нахил. Варіацією параметрів α_{13} досягнуте співпадіння низькотемпературної частини ліквідусів при надлишку металу.

Для системи $Zn-Te$ крім того підтверджено факт розслоювання розплаву, правда, не при вмісті $Te \sim 5.0 \dots 34.6$ ат. % і $T > 1488$ К, а при $Te \sim 8.1 \dots 43.3$ ат. % і $T > 1538$ К, тож співпадіння є лише якісним. $Zn-Te$ – єдина система, де евтектика з боку телуру є також виродженою, і ліквідус має низькотемпературні ділянки з обох боків. Це дає змогу коректно встановити температурну залежність параметра α_{23} . Виявляється, що він від температури не залежить, його значення є порівняно невеликим (2000 Дж/моль), отже розчин є майже ідеальним.

Для решти систем гілка ліквідуса з боку телуру внаслідок наявності евтектики з помітною долею Te не досягає лінійної низькотемпературної ділянки,

тож по цих експериментальних даних можливо відновити лише приблизне значення α_{23} , але не його температурний хід. Зокрема, для обох систем $A^{IV}B^{VI}$ прийнятне наближення до експерименту дає від'ємне значення $\alpha_{23} \sim -4 \dots -6$ кДж/моль, а для всіх трьох систем $A^{II}B^{VI}$ – додатне значення $\alpha_{23} \sim 2 \dots 4$ кДж/моль.

Подальше покращення моделі потребує введення константи асоціації.

Висновки по розділу

Модель повністю асоційованих розчинів дає хороші результати при застосуванні її до бінарних телуридів. При порівнянні вирахованих значень з експериментальними даними показує, що точність моделі достатньо висока. Також вираховано мінімально необхідний набір модельних параметрів. Подальше покращення моделі потребує введення температурних залежностей для параметрів міжмолекулярної взаємодії.

РОЗДІЛ 3. МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ФАЗОВИХ РІВНОВАХ В СИСТЕМІ CdZnTe

3.1 Загальна характеристика напівпровідникових трикомпонентних твердих розчинів $A_{1-z}B_zC$.

В системах $A^{II}C^{IV}$ кристали сполук $A_{1-z}B_zC$ можна розглядати як тверді розчини молекул AC та BC, в якому атоми C формують одну підгратку, а по вузлах іншої випадковим чином розподілені атоми B та A. Склад таких кристалів z визначає їхні фізичні властивості. Залежність періоду кристалічної ґратки від складу твердого розчину $\alpha(z)$ близька до лінійної (закон Вегарда)

$$\alpha(z) = a_{AC}(1 - z) + a_{BC}z$$

де α_{AC} , α_{BC} – періоди кристалічних ґраток бінарних сполук.

Загалом, це єдині властивості які змінюються лінійно зі складом. Теплопровідність, наприклад, можна віднести до величин які підпорядковуються закону Вегарда. У чистих компонентах вона завжди більша, а своєї найнижчої точки досягає при $z \approx 0.5$.

Типова поверхня ліквідуса в системі $A^{II}C^{VI}$ показана на рисунку 3.1. Зі сторони металів A та B, евтектична долина має вироджений вигляд, а з боку неметала C – звичайний.

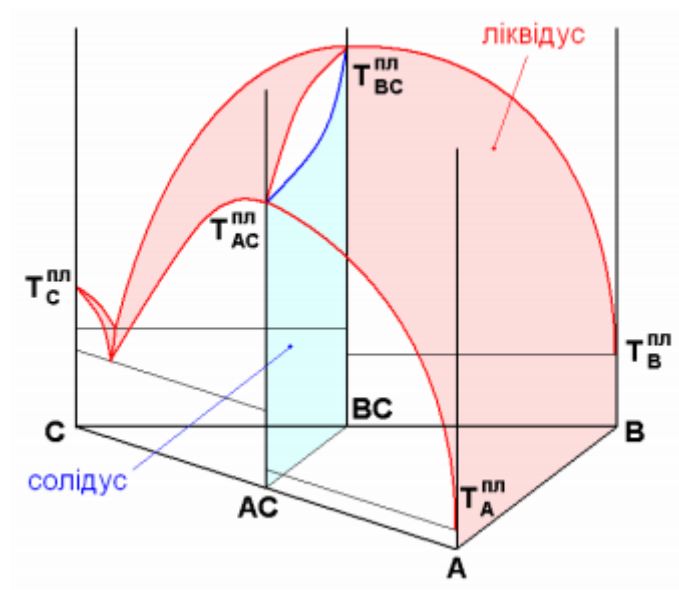


Рисунок 3.1 – Схематичне зображення типових поверхонь ліквідуса та солідусу трьохкомпонентної системи $A_{(1-x)}B_xC$ [3]

На рисунку 3.2 показані ізоконцентрати ліквідуса (ізоліній рівної температури поверхні ліквідуса) та коноди. Ізоконцентрата солідусу – це набір фігуративних точок на концентраційному трикутнику, які зеднують склади твердої і рідкої фази, які знаходяться в рівновазі. Вочевидь, всі коноди, які починаються від однієї ізоконцентрати солідусу, закінчуються в одній і тій самій точці твердої фази.

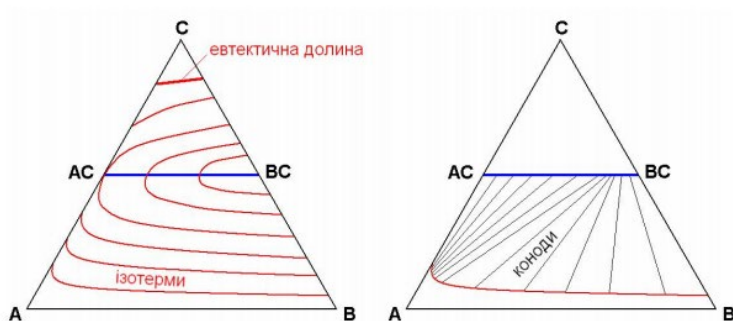


Рис.3.2 Ліворуч: типові ізоТЕРМИ ліквідуса, праворуч: коноди зв'язують склад рідкої фази з рівноважними їм складами твердої фази

3.2 Застосування моделі регулярних асоційованих розчинів до CdZnTe

Система рівнянь для знаходження двох невідомих – температури ліквідуса T і складу твердої фази z складається з двох рівнянь Віланда, аналогічних 1.2.

$$\begin{cases} \Delta S_1^{nl} (T_1^{nl} - T) + RT \ln \frac{\gamma_1 \gamma_3 X_1 X_3}{\gamma_1^* \gamma_3^* X_1^* X_3^*} = RT \ln \gamma_1^S (1 - z) \\ \Delta S_2^{nl} (T_2^{nl} - T) + RT \ln \frac{\gamma_2 \gamma_3 X_2 X_3}{\gamma_2^* \gamma_3^* X_2^* X_3^*} = RT \ln \gamma_2^S z \end{cases}$$

або

$$\begin{cases} \Delta S_1^{nl} (T_1^{nl} - T) + RT \ln \frac{X_1 X_3}{X_1^* X_3^*} + \Gamma_1 + \Gamma_3 - \Gamma_1^* - \Gamma_3^* = RT \ln(1 - z) + \Gamma_1^S \\ \Delta S_2^{nl} (T_2^{nl} - T) + RT \ln \frac{X_2 X_3}{X_2^* X_3^*} + \Gamma_2 + \Gamma_3 - \Gamma_2^* - \Gamma_3^* = RT \ln z + \Gamma_2^S \end{cases}$$

де T_i^{nl} – температура плавлення сполуки $M^{(i)}\text{Te}$;

ΔS_i^{nl} – її мольна ентропія плавлення.

Верхній індекс * відноситься до стехіометричного складу бінарної системи $M^{(i)}\text{Te}$, тобто складу рідкої фази при $y_i = y_3 = 0.5$.

Коефіцієнти активності в 5-компонентній рідкій фазі γ_i даються формулами Джордана:

$$\Gamma_i = RT \ln \gamma_i = \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \alpha_{ij} X_j^2 + \sum_j \sum_{\substack{k \\ j < k \\ j \neq i, k \neq i}} X_j X_k (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{jk}), \quad (2.2a)$$

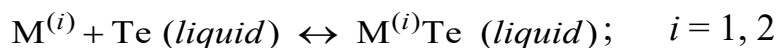
де α_{jk} – параметри міжмолекулярної взаємодії між частинками j -го и k -го сортів ($i, j, k = 1 \dots 2n-1$; $\alpha_{jk} = \alpha_{kj}$). Таким чином, модель потребує в загальному випадку $5 \cdot 4 / 2 = 10$ таких параметрів. При сумі в 2.2a індекси набувають значень від 1 до 5.

Величини $\Gamma_i = RT \ln \gamma_i$ можна вважати лінійно залежними від температури.

Коефіцієнти активності в 2–компонентній твердій фазі даються виразами, аналогічними 1.4, де фігурує параметр взаємодії в твердій фазі α^S .

$$\begin{cases} \Gamma_1^S = RT \ln \gamma_1^S = \alpha^S z^2; \\ \Gamma_2^S = RT \ln \gamma_2^S = \alpha^S (1-z)^2, \end{cases} \quad (2.26)$$

Визначити мольні долі двохатомних асоціатів X_4, X_5 можна з закона діючих мас для бінарних реакцій асоціації



за допомогою констант асоціації $K_i(T)$ з рівнянь:

$$\gamma_{3+i} X_{3+i} = K_i(T) \gamma_i \gamma_3 X_i X_3; \quad i = 1, 2. \quad (2.3)$$

Аналогічно тому, як 1.2 було перетворено в 1.7, система 2.1 перетворюється

В

$$\begin{cases} \Delta S_1^{nl} (T_1^{nl} - T) + RT \ln \frac{X_4}{X_4^*} + \Gamma_4 - \Gamma_4^* = RT \ln(1-z) + \Gamma_1^S \\ \Delta S_2^{nl} (T_2^{nl} - T) + RT \ln \frac{X_5}{X_5^*} + \Gamma_5 - \Gamma_5^* = RT \ln z + \Gamma_2^S \end{cases} \quad (2.4)$$

При надлишку в розчині телуру ($y_1 + y_2 < 0.5$) припускаємо, що всі атоми металу асоціювалися, і розчин містить тільки три типи частинок: телур з мольною долею X_3 , і асоціати X_4 , X_5 .

Мольні частини X_3 , X_4 , X_5 і атомні частини y_1 , y_2 зв'язані співвідношенням: нехай

N_3, N_4, N_5 – кількість частинок кожного сорту в розчині;

$N = N_3 + N_4 + N_5$ – загальна кількість частинок в рідкій фазі;

$N_3 + 2N_4 + 2N_5 = N + N_4 + N_5$ – загальна кількість атомів в рідкій фазі.

Тоді мольні частки частинок в розчині дорівнюють

$$X_i = \frac{N_i}{N} \quad (i = 3, 4, 5)$$

Атомна частка металів $M^{(1)}, M^{(2)}$ в розчині складає:

$$y_1 = \frac{N_4}{N + N_4 + N_5} = \frac{X_4}{1 + X_4 + X_5};$$

$$y_2 = \frac{N_5}{N + N_4 + N_5} = \frac{X_5}{1 + X_4 + X_5}.$$

Звідки

$$y_1(1 + X_4 + X_5) = X_4;$$

$$y_2(1 + X_4 + X_5) = X_5.$$

Додаємо обидва вирази:

$$y(1 + X_4 + X_5) = (X_4 + X_5);$$

$$y(1 + X_4 + X_5) = (1 + X_4 + X_5) - 1;$$

$$1 + X_4 + X_5 = \frac{1}{1-y};$$

і в результаті, склад рідкої фази виражається через атомні частки металів в розплаві:

$$\begin{cases} X_4 = \frac{y_1}{1-y} = (1-x) \frac{y}{1-y}; \\ X_5 = \frac{y_2}{1-y} = x \frac{y}{1-y}; \\ X_3 = 1 - \frac{y}{1-y} = \frac{1-2y}{1-y}. \end{cases}, \quad (2.5)$$

В стехіометричному розчині $M^{(1)}Te$ присутні тільки асоціати, тому $X_4^* = 1$; $\Gamma_4^* = 0$. Аналогічно в стехіометричному розчині $M^{(2)}Te$ $X_5^* = 1$; $\Gamma_5^* = 0$.

З врахуванням вищесказаного, система рівнянь 2.4 приймає вигляд:

$$\begin{cases} \Delta S_1^{nl}(T_1^{nl} - T) + RT \ln(1-x) \frac{y}{1-y} + \Gamma_4 = RT \ln(1-z) + \alpha^S z^2; \\ \Delta S_2^{nl}(T_2^{nl} - T) + RT \ln x \frac{y}{1-y} + \Gamma_5 = RT \ln z + \alpha^S (1-z)^2. \end{cases}, \quad (2.6)$$

де Γ_4, Γ_5 даються формулами Джордана, аналогічними 1.5

$$\begin{cases} \Gamma_4 = [\alpha_{45}X_5 + \alpha_{34}X_3](1-X_4) - \alpha_{35}X_3X_5; \\ \Gamma_5 = [\alpha_{45}X_4 + \alpha_{35}X_3](1-X_5) - \alpha_{34}X_3X_4. \end{cases}, \quad (2.7)$$

Параметри взаємодії α_{34}, α_{35} між телуrom та відповідним асоціатом визначаються з ліквідусів бінарних систем, а два параметра взаємодії між

молекулами $M^{(1)}\text{Te}$, $M^{(2)}\text{Te}$ в рідкій фазі $\alpha_{45}(T)$ і твердій фазі $\alpha^S(T)$ визначаються по даних потрійної діаграми.

Позначимо всі члени в рівняннях {2.6}, крім логарифмічних, як $M_1(T)$ і $M_2(T)$:

$$\begin{cases} M_1(T) = \Delta S_1^{nl}(T_1^{nl} - T) + \Gamma_4 - \alpha^S z^2; \\ M_2(T) = \Delta S_2^{nl}(T_2^{nl} - T) + \Gamma_5 - \alpha^S (1 - z)^2. \end{cases} \quad (2.8)$$

Величини $M_1(T)$ і $M_2(T)$ – лінійні за температурою з очевидними параметрами:

$$M_i(T) = M'_i + M''_i T, \quad i = 1, 2.$$

Тоді {2.6} запишеться в вигляді:

$$\begin{cases} M_1(T) + RT \ln \frac{1-x}{1-z} \cdot \frac{y}{1-y} = 0; \\ M_2(T) + R \ln \frac{x}{z} \cdot \frac{y}{1-y} = 0. \end{cases} \quad (2.9)$$

З кожного рівняння виражаємо T і прирівнюємо вирази:

$$\frac{M'_1}{-M''_1 + R \ln \frac{1-y}{y} \cdot \frac{1-z}{1-x}} = \frac{M'_2}{-M''_2 + R \ln \frac{1-y}{y} \cdot \frac{z}{x}} \quad (2.10)$$

Одне з рівнянь 2.6 повинно послужити для визначення T , а друге – для визначення z . Але T ми, дійсно, будемо шукати по одному з рівнянь 2.6, а z – з їхньої різниці 2.6.1 – 2.6.2. Складемо цю різницю, користуючись визначеннями 2.8 і 2.9:

$$M_1(T) - M_2(T) + RT \ln \frac{1-x}{1-z} \cdot \frac{z}{x} = 0. \quad (2.10)$$

Тоді

$$\frac{1-z}{z} = \frac{1-x}{x} \exp\left(\frac{M_1 - M_2}{RT}\right);$$

$$z = \frac{x}{(1-x) \exp\left(\frac{M_1 - M_2}{RT}\right) + x} \quad (2.11)$$

Виберемо за початкове наближення $T=0$ і $z=x$. Далі розрахуємо температуру користуючись одним з рівнянь 2.9 (якщо $z \leq x$, то T визначиться як ліва частина рівняння 2.10, а якщо $z \geq x$, то як права). Наступним кроком визначаємо z з рівняння 2.11. Якщо нові значення T і z мало відрізняються від попередніх (менші ніж на 1K і на 0.0001), то закінчуємо процес, інакше повторюмо операцію знову. Для розрахунків скористаємося середовищем програмування MatLab. Код програми наведено в додатку А.

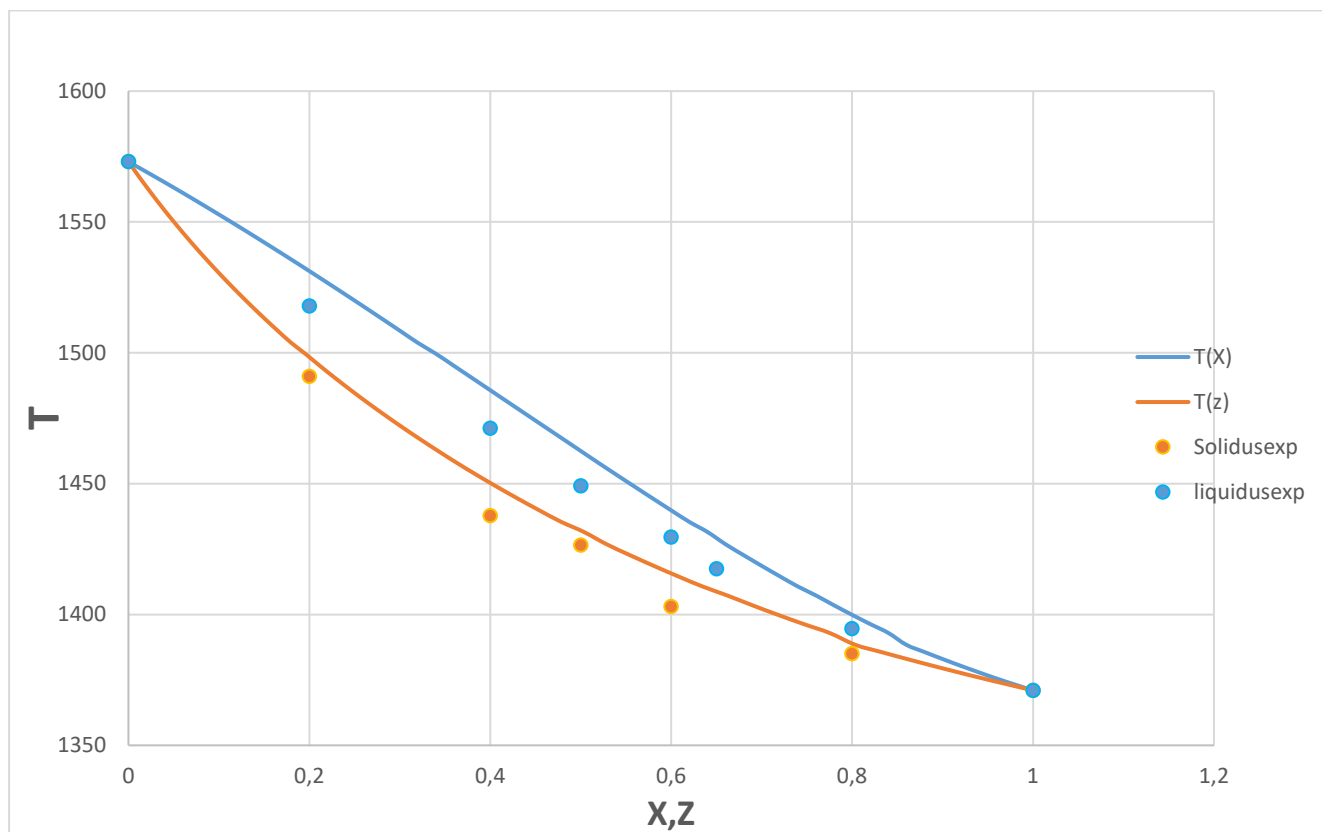


Рисунок 3.3 – Квазібінарний розріз систем $(\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)})_y\text{Te}_{(1-y)}$

Побудуємо квазібінарний розріз для $y=0,5$. Спочатку будуємо криву $T(x)$, а потім, в тих самих координатах будуємо $T(z)$ (рис. 3.3). В точках $x=z=0$ та $x=z=1$ криві мають однакові температури. Це температури плавлення бінарних сполук CdTe та ZnTe . Особливий інтерес представляють повільне підвищення температур ліквідуса та відносно малий проміжок між кривими ліквідуса та солідуса (менше 0,16 мольної частки). Обидва цих фактора сприятливі для росту кристалів із розплаву в стандартних кварцових ампулах аж до відносно високих значень вмісту Zn . На графіку також зображені експериментальні дані [7,8,19]. За цими даними ми і будемо підбирати параметри взаємодії між асоціатами в рідкій фазі α_{45} та параметр взаємодії в твердій фазі α^s . $\alpha^s=0$ Дж/моль, який вказує на те, що твердий розчин ідеальний, $\alpha_{45} = -5000$ Дж/моль.

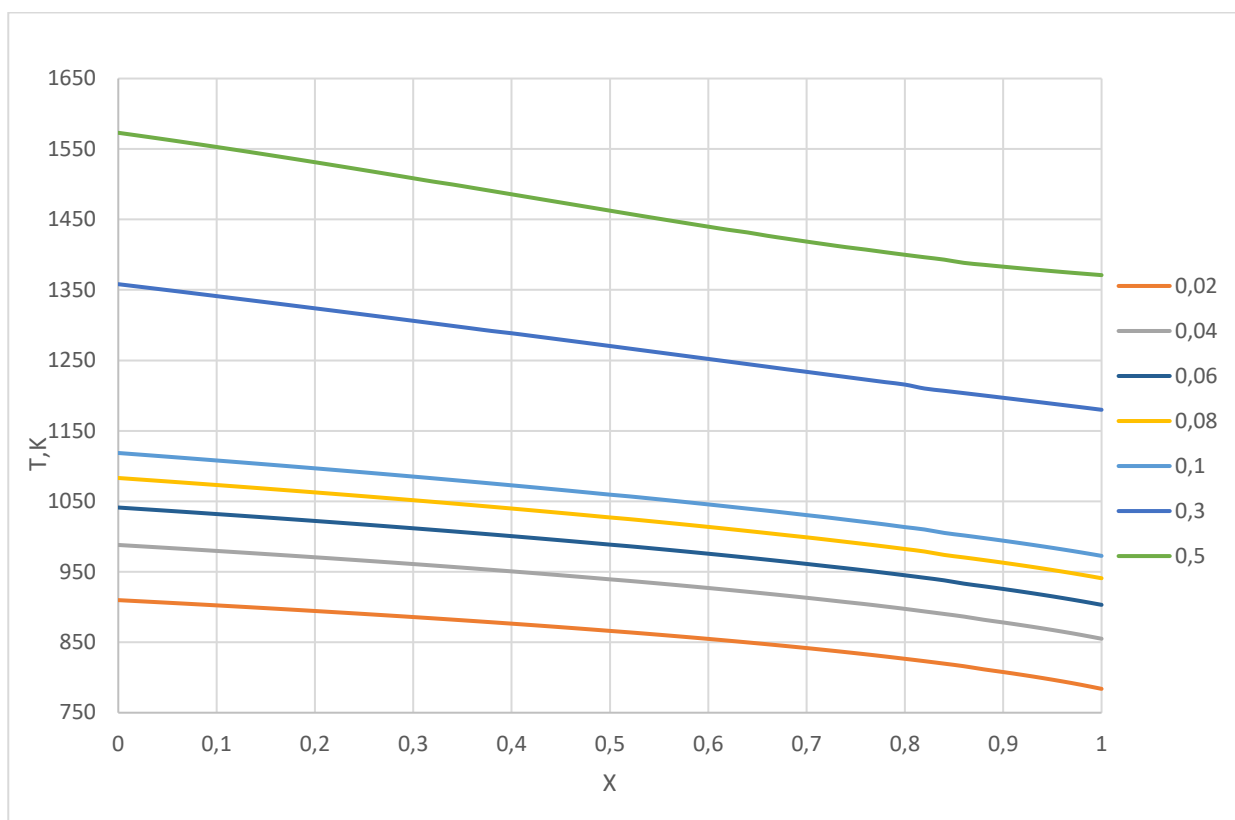


Рисунок 3.4 – Температура ліквідуса системи $(Cd_xZn_{(1-x)})_y Te_{(1-y)}$ в залежності від вмісту Cd x при загальній мольній долі металу $y = 0.02; 0.04; \dots 0.5$

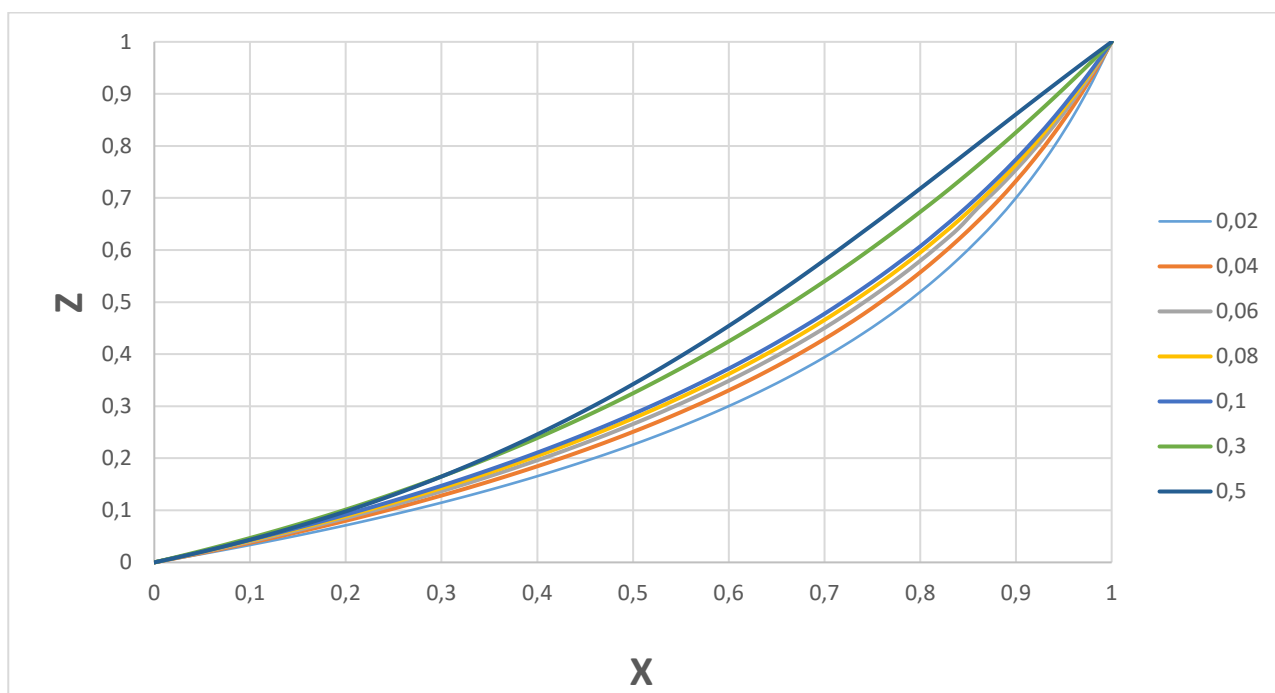


Рисунок 3.5 – Залежність складу твердої фази z від вмісту в Cd в розчині, при різних значеннях y

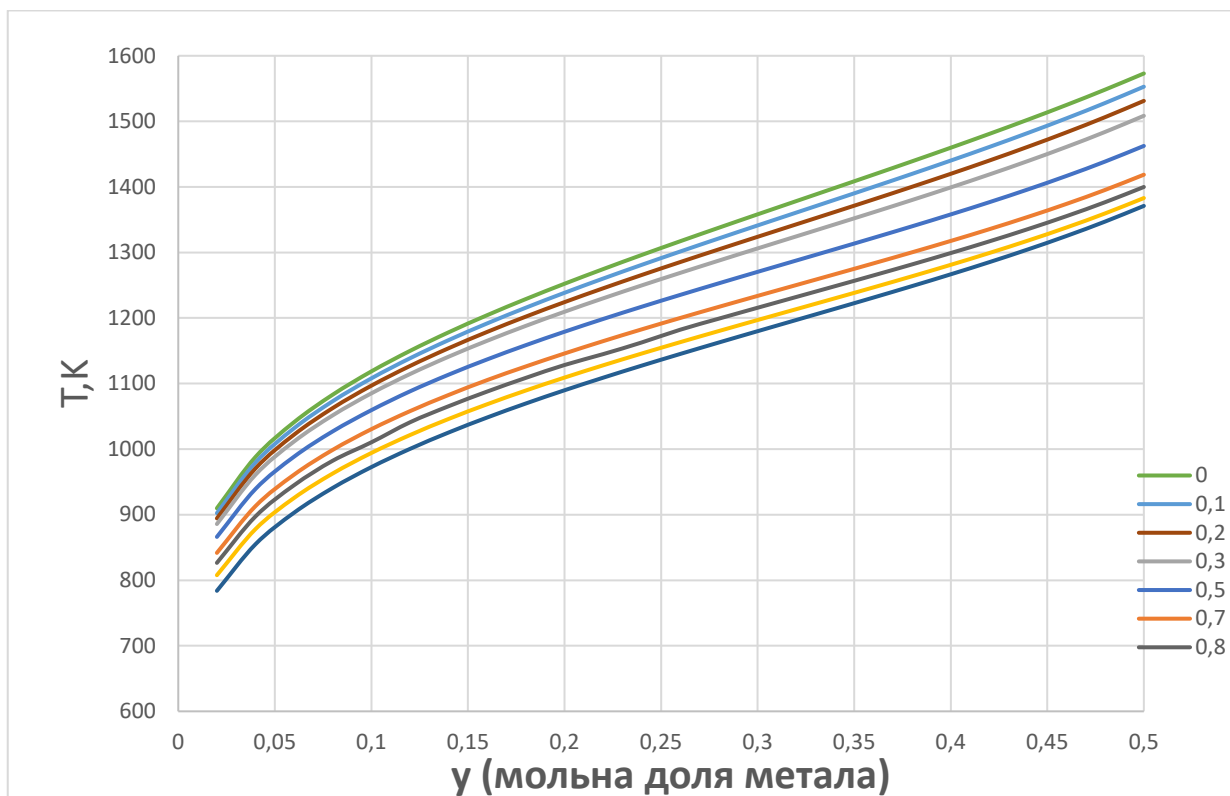


Рисунок 3.6 – Ізолінії ліквідуса системи з постійним співвідношенням
 $z = \text{Cd} / (\text{Zn} + \text{Cd})$

Ізолінії ліквідуса потрійних системи багатої телуrom з постійними співвідношеннями Zn / Cd (рис. 3.6) демонструють той самий тип варіацій, що і граничні криві бінарного ліквідуса $\text{CdTe}-\text{Te}$ та $\text{ZnTe}-\text{Te}$, із перегином в точці близькій до 70 а/о Te та помітним збільшенням за температури поблизу еквіатомного складу. З боку, багатого металами, спостерігається поступовий перехід від плавної кривої ліквідуса $\text{Cd}-\text{CdTe}$ до спочатку крутої, а потім майже плоскої кривої $\text{Zn}-\text{ZnTe}$. Подібно псевдобінарній кривій ліквідуса $\text{CdTe}-\text{ZnTe}$, ізолінії константи Te (рис. 3.4) демонструють повільне, монотонне підвищення температури від ліквідуса $\text{Cd}-\text{Te}$ до систем $\text{Zn}-\text{Te}$, проте демонструють майже повністю вироджену евтектику, теплові арешти знаходяться дуже близько до температур плавлення чистих елементів.

Для рідинно фазної епітаксії найбільш цікавою є низькотемпературна частина ліквідуса. Пов'язане це в першу чергу з присутністю в вирощеному

кристалі дефектів і дислокацій та тиском парів телуру. Вирощування кристалів при низьких температурах запобігає утворенню великої кількості дефектів, а також пом'якшує проблему високого тиску парів телуру, що також є причиною утворення дефектів.[9].

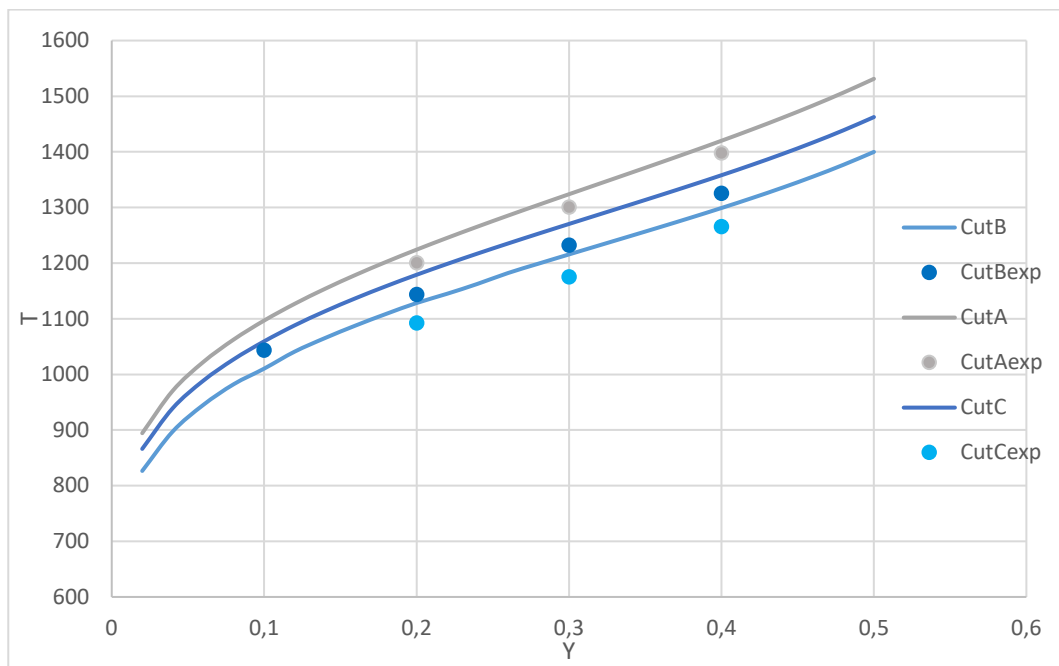


Рисунок 3.7 – Теоретичні та експериментальні значення ліквідуса при сталому співвідношенні Cd/Zn (CutA–0.25, CutB–1, CutC–0.25)

Якщо побудувати ізолінії ліквідуса з постійним співвідношенням Zn/Cd і порівняти їх з експериментальними даними[19], то можна побачити, що точність моделі зростає при зменшенні температури і в області вирощування кристалів(800–900K) практично збігається з експериментальними даними.

З наведених вище графіків видно, що модель повністю асоційованих розчинів описує тенденції в поведінці ліній рівноваги системи, і в цілому, відповідає експериментальним даним. Подальше покращення моделі потребує введення температурної залежності для параметрів взаємодії, що значно її ускладнює.

Висновки по розділу

В даному розділі була розроблена математична модель фазових рівноваг в системі CdZnTe для регулярних асоційованих розчинів. Як видно з порівняння з експериментальними даними, точність моделі досить висока. Особливо в області низьких температур, яка краще підходить для процесу рідиннофазної епітаксії, через те що в цьому діапазоні утворюється менше дефектів.

РОЗДІЛ 4. РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ

4.1 Опис ідеї стартап-проекту.

Таблиця 4.1 – Опис ідеї стартапу

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Розрахунок параметрів процесу рідиннофазної епітаксії для вирощування кристалів CdZnTe	1.Виробництво кристалів	Простота розрахунків параметрів процесу.
	2.Дослідницька робота у ВНЗ	Простота розрахунків параметрів процесу.

Таблиця 4.2 – Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№ п/п	Техніко-економічні характеристики ідеї	(потенційні)товари/концепції конкурентів		W(слабка сторона)	N(нейтральна сторона)	S(мильна сторона)
		Мій проект	Конкурент 1			
1	Економічні	250 у.о.	400 у.о.		-	
2	Призначення	Нові матеріали та технології	Нові матеріали та технології			+

Продовження таблиці 4.2

№ п/п	Техніко-економічні характеристики ідеї	(потенційні)товари/концепції конкурентів		W(слабка сторона)	N(нейтральна сторона)	S(мильна сторона)
		Мій проект	Конкурент			
3	Надійності	не має	не має			
4	Технологічні	Програма для визначення параметрів	Програма для визначення параметрів			
5	Ергономічні	-	-			
6	Органолептичні	-	-			
7	Естетичні	-	-			
8	Транспортабельності	-	-			
9	Екологічності	Екологічний	Екологічний			
10	Безпеки	Безпечно	Безпечно			

4.3 Технологічний аудит ідеї проекту

Таблиця 4.3 – Технологічна здійсненність ідеї проекту.

п / п	Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
.	Визначення параметрів процесу рідиннофазної епітаксії	Програма для визначення параметрів	Наявна	Доступно
Обрана технологія реалізації ідеї проекту: програма для визначення параметрів рідиннофазних епітаксії				

4.3 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

Таблиця 4.4 – Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту.

п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
	Кількість головних гравців, од	2
	Загальний обсяг продаж, ум.од/рік	80 / рік
	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Збільшується
	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Зростання виробництва
	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Не потребує

Продовження таблиці 4.4

	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	120%
--	---	------

Таблиця 4.5 – Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту.

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
1	Збільшення точності отримуваних параметрів	Особи що виробляють	-	Точність вимірювання параметрів

Таблиця 4.6 – Фактори загроз.

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1	Наявність кваліфікованих кадрів для покращення продукту	Потрібні люди з інженерною освітою	Науково-дослідни інститути

Таблиця 4.7 – Фактори можливостей.

№ п / п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1.	Конкуренція	Покращення політики обслуговування	Модернізація продукту
2.	Попит	Покращення технологій	Модернізація продукту

Таблиця 4.8 – Ступеневий аналіз конкуренції на ринку.

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1. Вказати тип конкуренції поліполія	На ринку присутня маленька кількість компаній	Застосування передових технологій та залучення кваліфікованого персоналу
2. За рівнем конкурентної боротьби міжнародний	Місцезнаходження фірми не має значення	Розробити веб-сайт фірми
4. Конкуренція за видами товарів: - товарно-видова	Конкуренція між товарами одного виду	Покращувати якість продукту

Продовження таблиці 4.8

5. За характером конкурентних переваг - цінова	Предбачає надання якіснішого продукту	Виробляти та продавати якісніший продукт
6. За інтенсивністю - немарочна	Роль торгової марки значна	Реклама товару

Таблиця 4.9 – Аналіз конкуренції в галузі за М. Портером.

Складові аналізу	Прямі конкуренти в галузі	Потенційні конкуренти	Постачальники	Клієнти	Товари-замінники
	"MSI"	DDT	Товар продається розробниками	Вимоги точності продукту	Замінників немає
Висновки:	Інтенсивність висока, конкуренти давно на ринку	Інтенсивність низька, конкуренти давно на ринку	Умови на ринку диктуються постачальниками	Товар має дешевим	Обмежень немає

Для забезпечення конкурентної спроможності на ринку при розробці товару необхідні кваліфіковані спеціалісти, що зробить товар якіснішим ніж у конкурентів.

Таблиця 4.10 – Обґрунтування факторів конкурентоспроможності.

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування (наведення чинників, що роблять фактор для порівняння конкурентних проектів значущим)
1	Ступінь покращення характеристики.	Конкуренти не мають даного фактору
2	Якість розробки з точки зору показників якості	Отримані дані повинні бути максимально точними
3	Наявність наукових ресурсів	Для покращення якості продукції та технологічного шляху потрібні наукові ресурси
4	Економічний	Ціна на товар не повинна бути високою

Таблиця 4.11 – Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін проекту.

			Рейтинг товарів-конкурентів у порівнянні з
--	--	--	--

п/п	Фактор конкурентоспроможності	Бали 1-20	–3МII						
			-3	-2	-1	0	1	2	3
1.	Точність отриманих параметрів.	18							
2.	Наявність наукових ресурсів	10							
3.	Економічний (ціна товару)	16							

Таблиця 4.12 – Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту.

№ п/п	Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів) ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1.	Пошук наукових ресурсів, налагодження процесу розробки.	60 %	2 роки

Обрано альтернативу № 1.

4.4 Розроблення ринкової стратегії проекту

Таблиця 4.12 – Вибір цільових груп потенційних споживачів.

№ п/п	Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачів сприйняти продукт	Орієнтовний попит в межах цільової групи (сегменту)	Інтенсивніс ть конкуренції в сегменті	Простот а входу у сегмент
1.	Приватні підприємства, Вищі наукові заклади	Готові	Високий	Низька	Складна
Які цільові групи обрано: обрано цільову групу №1.					

Таблиця 4.13 – Визначення базової стратегії розвитку.

№п/ п	Обрана альтерн атива розвитк у проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкурентос проможні позиції відповідно до обраної альтернативи	Базова стратегія розвитку
	1	За рахунок низьких цін та якісного продукту	Витрати на рекламу продукту	Стратегія лідерства на точності отриманих результатів

Обрано стратегію лідерства на характеристиках.

Таблиця 4.14 – Визначення базової стратегії конкурентної поведінки.

№ п/ п	Чи є проект «першопрохідцем » на ринку?	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?	Стратегія конкурентної поведінки
1.	Ні	Так	Ні	Виклику лідера

Таблиця 4.15 – Визначення стратегії позиціонування.

п/п	Вимоги до товару цільової аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкурентоспроможні позиції власного стартаппроекту	Вибір асоціацій, які мають сформувати комплексну позицію власного проекту (три ключових)
1	Точність розрахунку параметрів	Лідерство на характери стиках	Покращення характеристик програми.	Оптимальне співвідношення ціна/якість

4.5 Розроблення маркетингової програми стартап-проекту

Таблиця 4.16 – Визначення ключових переваг концепції потенційного товару.

№ п/ п	Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)
1.	Покращення точності вимірювання	Збільшення точності	Збільшення точності розрахованих параметрів

Таблиця 4.17 – Опис трьох рівнів моделі товару.

Рівні товару	Сутність та складові
I. Товар за здумом	Програма для розрахунку параметрів процесу рідиннофазної епітаксії
II. Товар у реальному виконанні	Властивості/характеристики
	Якість: висока
	Пакування: -
	Марка: -
III. Товар із підкріпленням	До продажу: гарантія.
	Після продажу: -
За рахунок чого потенційний товар буде захищено від копіювання: патент	

Таблиця 4.18 – Визначення меж встановлення ціни.

№ п/ п	Рівень цін на товари- замінники	Рівень цін на товари- аналоги	Рівень доходів цільової групи споживачів	Верхня та нижня межі встановлення ціни на товар/послугу
	-	400-500 у.о.	30000 у.о. і вище	250 – 500 у.о./м ²

Таблиця 4.19 – Формування системи збуту.

№ п/ п	Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів	Функції збуту, які має виконувати постачальник товару	Глибина каналу збуту	Оптимальна система збуту
	Заказ товару на сайті	Встановлення програмного забезпечення	Канал нульового рівня	Виробник збуває продукцію покупцям

Таблиця 4.20 – Концепція маркетингових комунікацій.

№ п/ п	Специфіка поведінки цілових клієнтів	Канали комунікацій, якими користуються цілові клієнти	Ключові позиції, обрані для позиціонува н н я	Завдання рекламного повідомлення	Концеп ція рекламн ого зверненн я
	спонукаю ть до пошуку рішення	<ul style="list-style-type: none"> Реклама Сайт 	<ul style="list-style-type: none"> Точність Дешевизна 	Привабит и клієнтів	Демонстр ація роботи програми

Висновки по розділу

Як показав проведений вище аналіз, виведення даного продукту на ринок є конкурентоспроможним та рентабельним. Рентабельність виражається у низькому рівні конкуренції, зростанні попиту на продукцію та динаміці ринку.

Головними показниками конкурентоспроможності проекту на ринку є його дешевизна та точність. Для найвигіднішої реалізації проекту доцільно обрати стратегію лідерства по витратах

Висновки

В роботі була розрахована фазова діаграма системи CdZnTe використовуючи модель регулярних асоційованих розчинів. Використовується чотири параметри: $\alpha_{\text{CdTe-Te}}$, $\alpha_{\text{ZnTe-Te}}$, отримані з діаграм бінарних систем, а α^s і $\alpha_{\text{ZnTe-CdTe}}$ розраховані з псевдобінарної діаграми. Ця модель приваблива для потрібної системи своєю відносною простотою та невеликим числом задіяних параметрів.

Розрахована діаграма добре узгоджується з більшістю експериментальних даних, наявних в літературі. Середнє відхилення від експериментальних даних для ліквідуса складає 10K, а для солідуса 8K, що підтверджує сказане вище.

На низькотемпературній ділянці фазової діаграма, яка особливо цікава для процесу рідиннофазної епітаксії, бо якість вирощених кристалів в цьому діапазоні є вищою, модель проявляє себе краще, ніж в решті випадках, що характеризує модель, як придатну до використання на практиці.

Для подальшого покращення моделі, необхідно більше експериментальних даних, щоб збільшити точність підбору параметра взаємодії між асоціатами в рідкій фазі $\alpha_{\text{ZnTe-CdTe}}$ та параметра взаємодії в твердій фазі α^s . Також потрібно вводити температурні залежності для цих параметрів, але це, в свою чергу, тягне за собою значне ускладнення моделі.

Список літератури

1. A.K. Singh. Phase equilibria calculation of Zn-Cd-Te system/ A.K. Singh, Romesh C. Sharma // *Calphad*. – 1992. – Vol. 16, Issue 2, – P. 161-172
2. A. Laugier. Thermodynamics and phase diagram calculations in II-VI and IV-VI ternary systems using an associated solution model / A. Laugier // *Revue de Physique Appliquee* – 1973 – Vol.8 №3. – P.259- 270.
3. М. Р. Домбругов Моделювання технологій напівпровідникових матеріалів: конспект лекцій./ М.Р. Домбругов. 2020. – 137 с.
4. П. Москвин. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе цинк-теллур / М.С. Антонов, П.П. Москвин// *Физика и техника полупроводников* – 2011 – вып. 7.
5. Robert F. Brebrick The Cd-Te phase diagram / Robert F. Brebrick// *Calphad* – 2010 – Volume 34, Issue 4, P. 434-440.
6. J. Steininger. Phase Diagram of the Zn-Cd-Te Ternary System / J. Steininger, Alan J. Strauss, Robert F. Brebrick// *Journal of the Electrochemical Society*. – 2012 – Vol. 117, №10, P. 117-119
7. Moskvina, P. P., Olchowik, J. M., Olchowik, G. // *J. Crystal Growth*. — 2013. — V. 363. — P. 195.
8. Moskvina, P.P. Coherent phase equilibria in the Zn-Cd-Te system and liquid-phase epitaxy of elastically strained $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ alloy layers./ Moskvina, P.P., Rashkovetskii, L.V., Sizov, F.F. et al.// *Semiconductors* – 2011 – Vol.45, P.837–844.
9. Li Chi. The theoretical calculation of the phase diagram of infrared detector materials (Hg, Zn)Te and (Cd, Zn)Te./ Li Chi, Huang Xingliang // *Infrared Physics*, – 1989 – Volume 29, Issues 2–4, Pages 261-265.
10. Guskov, V.N. P-T-x Phase Equilibria in the Cd-Zn-Te System./ Guskov, V.N., Nipan, G.D. Kol'tsova, T.N. // *Inorganic Materials* – 2003 – Vol 39 P.336–342.

- 11.Greenberg, J.H. Experimental study of non-stoichiometry in $Cd_{1-x}Zn_xTe_{1\pm\delta}$./
Greenberg, J.H., Guskov, V.N., Fiederle, M. et al. // Journal of Elec Materi –2004–
Vol 33, P. 719–723.
- 12.Vydyanath, H.R. Vapor phase equilibria in the $Cd_{1-x}Zn_xTe$ alloy system./
Vydyanath, H.R., Ellsworth, J.A., Fisher, R.F. et al.// Journal of Elec Materi – 1993
– Vol.22, P.1067–1071.
- 13.Jordan, A.S. A theory of regular associated solutions applied to the liquidus curves
of the Zn-Te and Cd-Te systems.- / Jordan, A.S. // Metall Mater Trans B –1970–
Vol 1, P.239–249.
- 14.D.A Barlow Calculation of pseudobinary phase diagrams for the infrared detector
materials (Cd,Zn)Te, (Hg,Cd)Te and (Hg,Zn)Te. / D.A Barlow // Infrared Physics
& Technology –2004– Vol. 45, Issue 1, P. 25-30.
- 15.Sahana Nagappa Moger. Investigation on $ZnTe/Cd_xZn_{1-x}Te$ heterostructure for
photodetector applications, Sensors and Actuators / Sahana Nagappa Moger, MG
Mahesha//Physical – 2020 – Vol. 315.
- 16.Кузнецов В. В. Межфазные взаимодействия при гетероэпитаксии
полупроводниковых твердых растворов : монография / В. В. Кузнецов, П. П.
Москвин. — Санкт Петербург : Лань, 2019. — 376 с.
- 17.Пригожин, И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефэй. —2-е
изд. — М. : БИНОМ, 2010. — 533 с.
- 18.Jacques Steininger et al 1970 J. Electrochem. Soc. 117 1305.
- 19.Глазов, В. М. Химическая термодинамика и фазовые равно- весия / В. М.
Глазов, Л. М. Павлова. — М. : Металлургия, 1981. — 336 с.
- 20.Vincenzo Lordi. Point defects in Cd(Zn)Te and TlBr: Theory./ Vincenzo Lordi //
Journal of Crystal Growth –2013– Vol. 379, P. 84-92.
- 21.Jiaxuan Zhang, Effect of point defects trapping characteristics on mobility-lifetime
($\mu\tau$) product in CdZnTe crystals. / Jiaxuan Zhang, Xiaoyan Liang, Jiahua Min, Jijun
Zhang, Delong Zhang, Chengwei Jin, Shijin Liang, Pei Chen, Liwen Ling, Jun

Chen, Yue Shen, Linjun Wang, // Journal of Crystal Growth. – 2019 – Volume 519, 2019, Pages 41-45.

22. Feutelais, Y. A thermodynamic evaluation of the Te-Zn system./ Feutelais, Y., Haloui, A. & Legendre, B. // JPE – 1997 – Vol.18, №48.

Додаток А

Програма розрахунку фазових рівноваг розчину Cd-Zn-Te на мові програмування
MatLab

```

clc
close all
clear all
i=0
S1pl=41.49
S2pl=36.66
T1pl=1573
T2pl=1371
R=8.314
a34=2000
a35=4000
a45=-5000
as=0
for x=0.02:0.02:0.98
    for y=0.02:0.02:0.5
        T=0.1
        z=x
        X3=(1-2*y)/(1-y)
        X4=(1-x)*y/(1-y)
        X5=x*y/(1-y)
        G4=(a45*X5+a34*X3)*(1-X4)-a35*X3*X5
        G5=(a45*X4+a35*X3)*(1-X5)-a34*X3*X4
        i=i+1
        M1=S1pl*(T1pl-T)+G4-as*z^2
        M2=S2pl*(T2pl-T)+G5-as*(1-z)^2
        m11=S1pl*T1pl+G4-as*z^2
    
```

```

m12=-S1pl
m21=S2pl*T2pl+G5-as*(1-z)^2
m22=-S2pl
if z<=0.5
    T1=m11/(-m12+R*log((1-z)/(1-x)*(1-y)/y))
else
    T1=m21/(-m22+R*log(z/x*(1-y)/y))
end

z1=x/((1-x)*exp((M1-M2)/R/T1)+x)
while abs(T1-T)>1 && abs(z1-z)>0.0001
    T=T1
    z=z1
    M1=S1pl*(T1pl-T)+G4-as*z^2
    M2=S2pl*(T2pl-T)+G5-as*(1-z)^2
    m11=S1pl*T1pl+G4-as*z^2
    m12=-S1pl
    m21=S2pl*T2pl+G5-as*(1-z)^2
    m22=-S2pl
    if z1<=0.5
        T1=m11/(-m12+R*log((1-z)/(1-x)*(1-y)/y))
    else
        T1=m21/(-m22+R*log(z/x*(1-y)/y))
    end
    z1=x/((1-x)*exp((M1-M2)/R/T1)+x)
end
X(i)=x
Y(i)=y

```

```

        Z(i)=z1
        t(i)=T1
    end
end

F=fopen('Data.txt','wt+')
for i=1:1:1225
    fprintf(F,' %g\t %g\t %g\t %g\t \n',X(i),Y(i),Z(i),t(i))
end
fclose(F)
m=0
for n=0:1:48
    m=m+1
    Xy002(m)=X(n*25+1)
    Ty002(m)=t(n*25+1)
    Zy002(m)=Z(n*25+1)
    Xy004(m)=X(n*25+2)
    Ty004(m)=t(n*25+2)
    Zy004(m)=Z(n*25+2)
    Xy006(m)=X(n*25+3)
    Ty006(m)=t(n*25+3)
    Zy006(m)=Z(n*25+3)
    Xy008(m)=X(n*25+4)
    Ty008(m)=t(n*25+4)
    Zy008(m)=Z(n*25+4)
    Xy01(m)=X(n*25+5)
    Ty01(m)=t(n*25+5)
    Zy01(m)=Z(n*25+5)
    Xy03(m)=X(n*25+15)

```

```

    Ty03(m)=t(n*25+15)
    Zy03(m)=Z(n*25+15)
    Xy05(m)=X(n*25+25)
    Ty05(m)=t(n*25+25)
    Zy05(m)=Z(n*25+25)
end
F=fopen('DataY002.txt','wt+')
for m=1:1:49
    fprintf(F,' %g\t %g\t %g\t \n',Xy002(m),Ty002(m),Zy002(m))
end
fclose(F)

F=fopen('DataY004.txt','wt+')
for m=1:1:49
    fprintf(F,' %g\t %g\t %g\t \n',Xy004(m),Ty004(m),Zy004(m))
end
fclose(F)

F=fopen('DataY006.txt','wt+')
for m=1:1:49
    fprintf(F,' %g\t %g\t %g\t \n',Xy006(m),Ty006(m),Zy006(m))
end
fclose(F)

F=fopen('DataY008.txt','wt+')
for m=1:1:49
    fprintf(F,' %g\t %g\t %g\t \n',Xy008(m),Ty008(m),Zy008(m))
end
fclose(F)

F=fopen('DataY01.txt','wt+')
for m=1:1:49

```

```

    fprintf(F,' %g\t %g\t %g\t \n',Xy01(m),Ty01(m),Zy01(m))
end
fclose(F)
F=fopen('DataY03.txt','wt+')
for m=1:1:49
    fprintf(F,' %g\t %g\t %g\t \n',Xy03(m),Ty03(m),Zy03(m))
end
fclose(F)
F=fopen('DataY05.txt','wt+')
for m=1:1:49
    fprintf(F,' %g\t %g\t %g\t \n',Xy05(m),Ty05(m),Zy05(m))
end
fclose(F)

m=0
n=0
for i=1:1:1225
    if X(i)==0.5
        m=m+1
        YB(m)=Y(i)
        Tb(m)=t(i)
    end

end

g=0
for i=1:1:1225
    if X(i)==0.8
        g=g+1
        YC(g)=Y(i)
    end
end

```

```

        TC(g)=t(i)
    end

end

for i=226:1:250
    n=n+1
    YA(n)=Y(i)
    TA(n)=t(i)
end

YAexp=[0.2 0.3 0.4]
TAexp=[1200.4 1300.7 1397.8]
YBexp=[0.1 0.2 0.3 0.4]
TBexp=[1043.7 1143.5 1232.2 1325.5]
TCexp=[1092.4 1175 1265.8]
YCexp=[0.2 0.3 0.4]
plot(YB,Tb,YBexp,TBexp,YA,TA,YAexp,TAexp,YCexp,TCexp,YC,TC)
q=0
for i=1:1:1225
    if Y(i)==0.5
        q=q+1
        X05(q)=X(i)
        T05(q)=t(i)
        Z05(q)=Z(i)
    end

end

end

Zsol=[1 0.8 0.6 0.5 0.4 0.2 0 ]
Tsol=[1371 1385 1403 1426.5 1437.7 1491 1573]
Xliq=[0 0.2 0.4 0.5 0.6 0.65 0.8 1]

```



```

Tliq=[1573 1517.9 1471.1 1449.1 1429.6 1417.5 1394.6 1371]
figure(2)
plot(X05,T05,Z05,T05,Zsol,Tsol,Xliq,Tliq)
m=0
for i=976:1:1000
    m=m+1
    YcutC(m)=Y(i)
    TcutC(m)=t(i)
end
F=fopen('DataCutA.txt','wt+')
for m=1:1:25
    fprintf(F,' %g\t %g\t \n',YA(m),TA(m))
end
fclose(F)
F=fopen('DataCutB.txt','wt+')
for m=1:1:25
    fprintf(F,' %g\t %g\t \n',YB(m),TB(m))
end
fclose(F)
F=fopen('DataCutC.txt','wt+')
for m=1:1:25
    fprintf(F,' %g\t %g\t \n',YC(m),TC(m))
end
fclose(F)

```

